ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУ

No. 1

ЯНВАРЬ - ФЕВРАЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1955

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 31
Отделение химических наук

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1955, № 1

Н. А. ТОРОПОВ, Ф. Я. ГАЛАХОВ, И. А. БОНДАРЬ

ОБЛАСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ, ОБРАЗОВАННЫХ ЦЕЛЬЗИАНОМ, ДИБАРИЕВЫМ ТРИСИЛИКАТОМ И ДИСИЛИКАТОМ БАРИЯ (САНБОРНИТОМ)

Изучение в трехкомпонентной системе $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ тройных твердых растворов представляет большой интерес. В силикатных системах, так же как и в металлических, весьма многочисленны случаи образования двойных твердых растворов. Ранние исследования двойной системы $BaO - SiO_2$ [1], входящей в изучаемую нами тройную систему $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$, указали на существование непрерывного ряда твердых растворов между двумя промежуточными соединениями — дибариевым трисиликатом ($2BaO \cdot 3SiO_2$) и санборнитом ($BaO \cdot 2SiO_2$). Относительно поведения глинозема при добавках его к этому двойному твердому раствору никаких данных не имелось.

Лишь сравнительно недавно Томасом [2] было отмечено, что глинозем растворяется в двойном твердом растворе $BaO \cdot 2SiO_2 - 2BaO \cdot 3SiO_2$, т. е. образуется тройной твердый раствор между цельзианом ($BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), санборнитом ($BaO \cdot 2SiO_2$) и дибариевым трисиликатом ($2BaO \cdot 3SiO_2$). Однако следует обратить внимание на некоторое противоречие между приведенными автором двойными вертикальными разрезами $2BaO \cdot 3SiO_2 - BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и $BaO \cdot 2SiO_2 - BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и значениями показателей преломления кристаллов, выделяющихся в этой области.

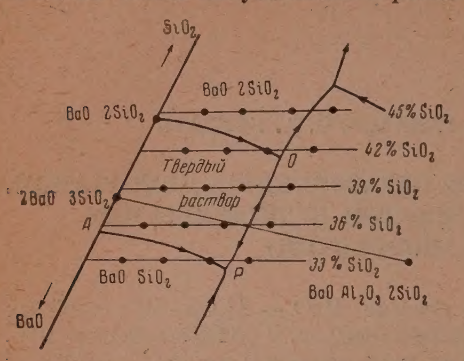
Разрезы указывают на ограниченную растворимость цельзиана как в санборните, так и в дибариевом трисиликате, в то время как изменение показателей светопреломления дает представление об неограниченном ряде твердых растворов между этими фазами. Автор принимает показатель преломления цельзиана как равный таковому для предельного твердого раствора. Так, например, при составе в 50% $BaO \cdot 2SiO_2$ и 50% $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, где по диаграмме в качестве первичной фазы должен наблюдаться цельзиан, Томас отмечает присутствие только твердого раствора со светопреломлением $n_g = 1{,}600$ и $n_p = 1{,}588$. В действительности же, этот показатель преломления характерен не для твердого раствора, а для чистого цельзиана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью нашей работы явилась детальная проверка существования области тройных твердых растворов, установление границ этой области и изучение поверхности ее ликвидуса. Нами исследовалось поле, примыкающее к стороне $2BaO \cdot 3SiO_2 - BaO \cdot 2SiO_2$, а также частично области метасиликата бария ($BaO \cdot SiO_2$), санборнита ($BaO \cdot 2SiO_2$) и цельзиана ($BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) (фиг. 1).

Для синтеза образцов применялись следующие материалы: 1) кремнезем в виде тонкого порошка, полученного из горного хрусталя (99,9% SiO_2); 2) глинозем обогащенный с общим содержанием примесей в 0,2%; 3) углекислый барий (х. ч. с 99,95% $BaCO_3$). Однородность образцов достигалась путем сплавления в электрической дуге. Точные навески исходных

материалов, взятые на аналитических весах, тщательно перемешивались путем совместного растирания в ступке, увлажнялись раствором декстрина и при помощи стеклянной трубки формовались в виде палочек диаметром в 3—4 мм. После высушивания образцы плавились в электрической дуге.



Фиг. 1. Область тройного твердого раствора

Исследования проводились по методу закалки с последующим микроскопированием образцов и рентгеновским анализом.

Оптическое изучение проводилось в основном при помощи иммерсионного способа; в некоторых случаях изготовлялись комбинированные шлифы для проходящего и отраженного света. Предварительные наблюдения показали, что все изучаемые составы обладают температурами начальной кристаллизации, лежащими примерно ~1450°. Поэтому для исследования применялась платиновая закалочная печь; только для некоторых образцов с высоким содержанием глинозема (выше 10%) закалка велась в платинородиевой печи (20% Rh), так как температура выделения первичной фазы превышала 1450°.

Как показало исследование (фиг. 1), твердые растворы простираются в область тройной диаграммы и содержат приблизительно до 10% Al_2O_3. При более высоком содержании глинозема достигается поле первичной

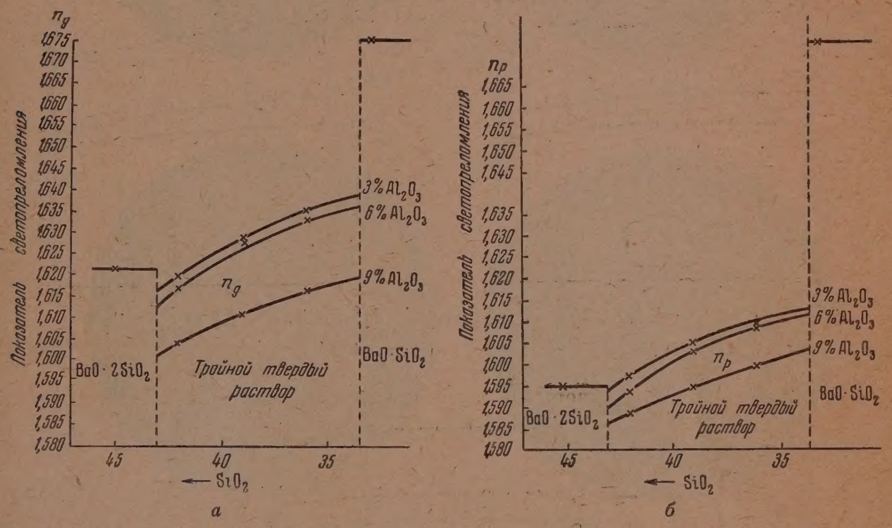
Таблица

Состав в вес. %			Температура ликвидуса в °C	Показатели светопреломления стекол	Первичная фаза	Показатели светопреломления кристаллов		
BaO	Al_2O_3	SiO_2				n_g	n_p	среднее
52	3	45	1315	1,587	$BaO \cdot 2SiO_2$	1,621*	1,597*	1,609*
55	3	42	1350	1,600	Твердый раствор	1,619	1,597	1,608
58	3	39	1360	1,613	» »	1,628	1,605	1,616
61	3	36	1375	1,626	» »	1,634	1,609	1,622
64	3	33	1380	1,639	$BaO \cdot SiO_2$	1,678	1,673	1,675
49	6	45	1285		$BaO \cdot 2SiO_2$			
52	6	42	1320	1,595	Твердый раствор	1,616	1,593	1,604
55	6	39	1330	1,607	» »	1,627	1,604	1,614
58	6	36	1340	1,617	» »	1,632	1,608	1,619
61	6	33	1350		$BaO \cdot SiO_2$			
46	9	45	1240		$BaO \cdot 2SiO_2$			
49	9	42	1275	1,586	Твердый раствор	1,604	1,589	1,597
52	9	39	1300	1,598	» »	1,611	1,594	1,603
55	9	36	1310	1,610	» »	1,616	1,600	1,608
58	9	33	1320		$BaO \cdot SiO_2$			
43	12	45	1380		$BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$			
46	12	42	1405	1,578	То же	1,600*	1,588*	1,594*
49	12	39	1430		» »			
52	12	36	1450		» »			
55	12	33	1475		» »			

* Данные Эскола [1].

кристаллизации цельзиана. Положение пограничных линий полей тройного твердого раствора и метасиликата бария, с одной стороны (*A—P*), и твердого раствора и дисиликата бария ($BaO \cdot 2SiO_2$—*O*)— с другой, совпадают с указанными Томасом. Обозначенные на диаграмме точки *P* и *O* являются инвариантными, причем точка *P* — эвтектическая с температурой плавления 1320°, а точка *O* — реакционная с температурой плавления 1280°. После того как были определены границы поля твердых растворов в тройной системе, изучались оптические свойства стекол и выделившихся кристаллов.

Результаты закалки исследованных проб с указанием температур ликвидуса, первичной фазы, а также светопреломления стекол приведены в таблице.



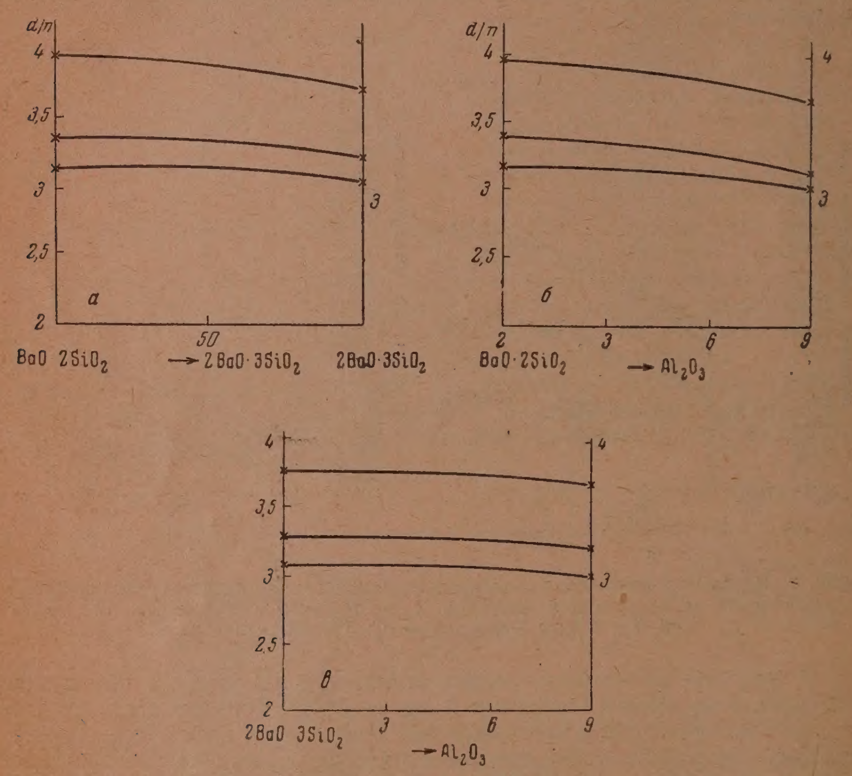
Фиг. 2. Изменения показателя светопреломления первично выделяющихся кристаллов в зависимости от состава для разрезов с постоянным содержанием глинозема в 3, 6 и 9%: *а* — изменение n_g; *б* — изменение n_p

Результаты оптического исследования стекол показали, что при повышении содержания глинозема и окиси бария показатель преломления стекол увеличивается, а при повышении содержания кремнезема — уменьшается. Светопреломление кристаллов твердого раствора, образованного силикатами бария $2BaO \cdot 3SiO_2$ и $BaO \cdot 2SiO$ при постоянном содержании глинозема, изменяется в зависимости от соотношения этих силикатов, уменьшаясь от $2BaO \cdot 3SiO_2$ к $BaO \cdot 2SiO_2$. В то же время уменьшение светопреломления наблюдается и при постоянных соотношениях силикатов, но при увеличивающемся количестве глинозема (фиг. 2). При этом характерно понижение двупреломления кристаллов.

Таким образом, в изученной области может быть отмечено изменение оптических свойств по двум направлениям: по линиям, параллельным стороне BaO — SiO_2, и по линиям, идущим от этой стороны в центральную часть треугольника. Такое изменение оптических свойств выделившихся кристаллов может быть объяснено только тем, что они образованы тремя компонентами. Изменение светопреломления первичных фаз в зависимости от состава показано графически на фиг. 2,*а* и 2,*б*. На фиг. 2,*а* показано изменение показателя n_g от состава, на фиг. 2,*б* — изменение n_p от состава. Показатели преломления для $BaO \cdot 2SiO_2$ и $BaO \cdot SiO_2$ постоянны и изображаются горизонтальными линиями.

Результаты микроскопичекого исследования представлены микрофотографиями 3—12. Фиг. 3 изображает кристаллы дисиликата бария. Микро-

структура тройного твердого раствора с 3 и 6% Al_2O_3 при различных температурах показана на фиг. 4—8, причем понижение температуры закалки ведет к повышению кристаллизационной способности, выделению кристаллов в форме мелких зерен с сохранением однородности. Совместная кристаллизация твердого раствора в виде прямоугольных пластинок и иглоподобных кристаллов цельзиана со слабым двупреломлением показана на фиг. 9 и 12 (снимок 12 получен с комбинированного шлифа в отраженном свете). Округлые зерна метасиликата бария в стекле и вытянутые пластинки твердого раствора представлены на фиг. 10.



Фиг. 13, *а*, *б* и *в*. Изменение межплосткостных расстояний в зависимости от состава

Подтверждением образования тройного твердого раствора служит рентгеновское исследование, выполненное при помощи лучей Co $K\alpha,\beta$ в цилиндрических камерах с эффективным диаметром 57,3 мм. Повышение содержания как глинозема, так и дисиликата бария обуславливает смещение линий на рентгенограммах по отношению к исходному образцу $2BaO\cdot 3SiO_2$, что объясняется образованием тройного твердого раствора замещения.

На фиг. 13 изображена зависимость межплоскостных расстояний (d/n) различных проб от состава: на фиг. 13,*а* — зависимость для ряда $BaO\cdot 2SiO_2$—$2BaO\cdot 3SiO_2$, на фиг. 13,*б*— Изменение d/n для $BaO\cdot 2SiO_2$ в зависимости от добавки 3,6 и 9% Al_2O_3; на фиг. 13,*в* изменение d/n для $2BaO\cdot 3SiO_2$ в зависимости от добавки 3, 6 и 9% Al_2O_3. Как следует из приведенных фигур, добавки $BaO\cdot 2SiO_2$ к $2BaO\cdot 3SiO_2$ приводят к повышению величины d/n; введение глинозема понижает величину d/n как для $BaO\cdot 2SiO_2$, так и для $2BaO\cdot 3SiO_2$. Результаты исследования показывают, что область,

Фиг. 3. Кристаллы дисиликата бария (3% Al_2O_3, 1250°, скрещенные николи)
Фиг. 4. Кристаллы твердого раствора (3% Al_2O_3, 1240°, скрещенные николи)
Фиг. 5. Кристаллы твердого раствора (3% Al_2O_3, 1270)°
Фиг. 6. Кристаллы твердого раствора (3% Al_2O_3, 1270°, скрещенные николи)
Фиг. 7. Кристаллы твердого раствора (6% Al_2O_3, 1200°)

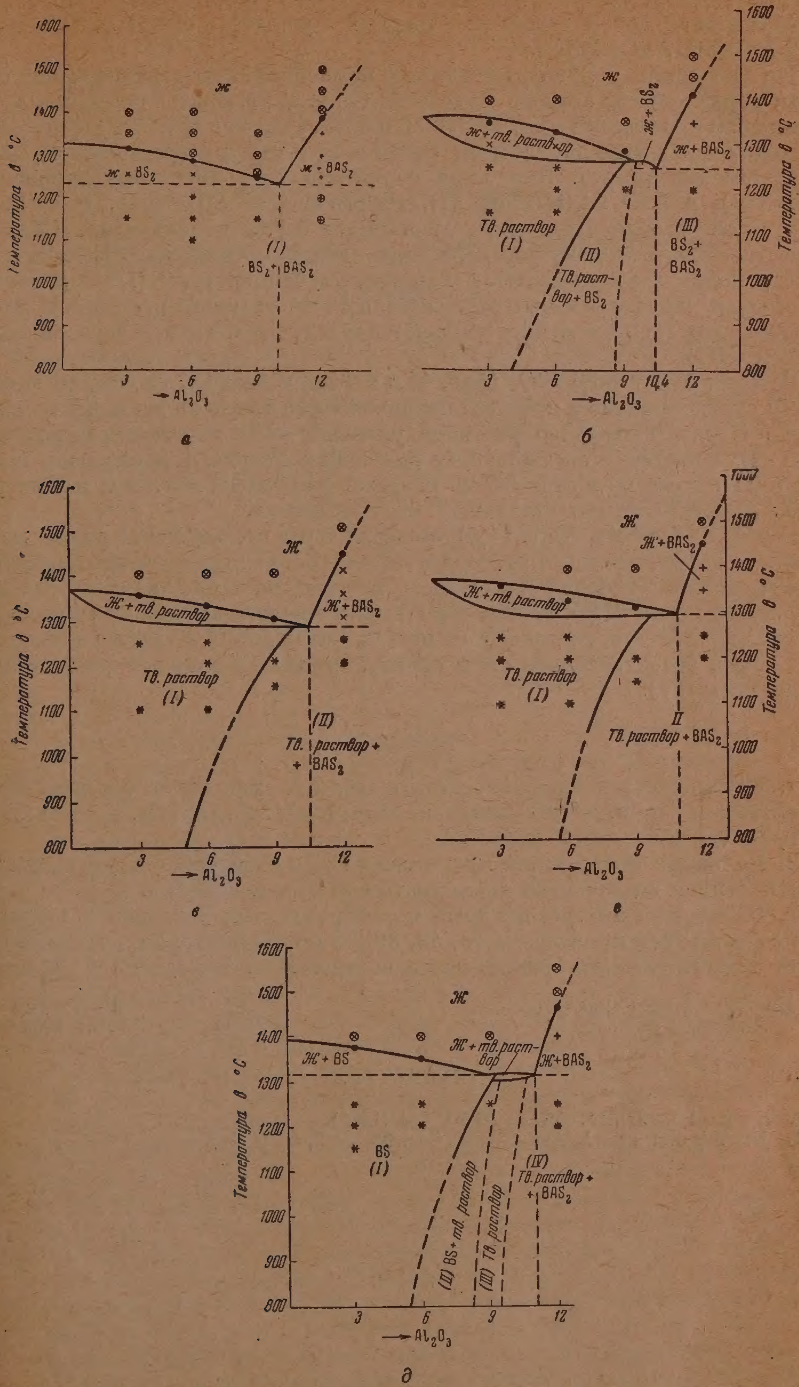
Фиг. 8. Кристаллы твердого раствора (6% Al_2O_3, 1240°, скрещенные николи)

Фиг. 9. Кристаллы твердого раствора и цельзиана (9% Al_2O_3, 1200, скрещенные николи)

Фиг. 10. Кристаллы твердого раствора и метасиликата бария (1250°)

Фиг. 11. Кристаллы цельзиана (1380°)

Фиг. 12. Кристаллы твердого раствора и цельзиана (снимок сделан в отраженном свете)



Фиг. 14. Разрез с постоянным содержанием SiO_2: *а* — 45%; *б* — 42%; *в* — 39%; *г* — 36%; *д* — 33%

примыкающая к участку двойных твердых растворов системы $BaO—SiO_2$, представляет собой тройной твердый раствор $2BaO \cdot 3SiO_2—BaO \cdot 2SiO_2—BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

На основании полученных данных нами построены вертикальные разрезы, параллельные стороне $BaO — Al_2O_3$, т. е. разрезы с постоянным содержанием кремнезема в 45, 42, 39, 36 и 33%. Разрез с 45% SiO_2 (фиг. 14,*а*) проходит через поле дисиликата бария и цельзиана и представляет собой эвтектический разрез. Эвтектика соответствует совместному выделению $BaO \cdot 2SiO_2$ и $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (I). Разрез с 42% SiO_2 (рис. 14,*б*) пересекает поле твердого раствора, дисиликата бария и цельзиана. Область существования твердого раствора имеет довольно широкие пределы распространения и уменьшается с понижением температуры (I). Отмечается небольшая двухфазная область, состоящая из твердого раствора и дисиликата бария (II). Эвтектика образуется между дисиликатом бария и цельзианом (III).

Разрезы с 39 и 36% SiO_2 (фиг. 14,*в* и 14,*г*) имеют много общего между собой: существование в качестве первичных фаз твердого раствора и цельзиана. Пределы твердого раствора уменьшаются с понижением температуры (I). Эвтектика соответствует выделению твердого раствора и цельзиана (II). Разница между этими разрезами заключается лишь в температурах кристаллизации отдельных составляющих.

Разрез с 33% SiO_2 (фиг. 14,*д*) проходит через поле существования метасиликата бария, твердого растора и цельзиана. Основным полем является поле метасиликата бария (I). Область твердого раствора занимает довольно узкую полоску (III). Между $BaO \cdot SiO_2$ и твердым раствором существует двухфазная область, состоящая из метасиликата бария и твердого раствора (II). Смесь эвтектического типа образуется между твердым раствором и цельзианом (IV).

ВЫВОДЫ

1. Установлена область тройного твердого раствора, образованного дисиликатом бария, дибариевым трисиликатом и цельзианом, и определены ее границы.

2. Величина показателей преломления для этой области уменьшается с увеличением содержания дисиликата бария и глинозема.

3. Выполнено построение пяти политермических разрезов с постоянным содержанием кремнезема 45, 42, 39, 36 и 33%, которые дают возможность характеризовать равновесные соотношения в изученной области.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
28.I 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Eskola, J. Am. Sci. 4, № 23, 331 (1922).
2. R. H. Thomas, J. Am. Ceram. Soc. 33, № 2, 35 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 1

Б. П. БЕРИНГ и К. А. ИОЙЛЕВА

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ РТУТИ

СООБЩЕНИЕ 1

Исследование адсорбции газов и паров на гладких однородных поверхностях твердых тел или жидкостей весьма важно для выяснения принципиальных вопросов теории физической адсорбции. В этих случаях изучение адсорбционных явлений может быть проведено в наиболее чистых условиях, не осложненных геометрической и энергетической неоднородностью, характерной для поверхностей технически важных сорбентов, и возможностью капиллярной конденсации в тонких порах. Подобные исследования могут значительно расширить наши представления об энергетических особенностях и о механизме адсорбционного процесса, о свойствах вещества в двумерном состоянии и о фазовых превращениях в адсорбционном слое, а также о характере взаимодействия между адсорбированными молекулами. Применение для этой цели кристаллических твердых тел не может полностью устранить энергетическую неоднородность поверхности, вследствие зависимости адсорбционного потенциала от индексов граней кристалла, наличия вершин, ребер и трещин, а также дефектов решетки на поверхности кристалла. Кроме того, высокодисперсные непористые кристаллические порошки представляют собой системы, обладающие вторичной пористостью, обусловленной наличием промежутков между частицами, в которых при высоких относительных давлениях может происходить капиллярная конденсация в местах контакта частиц.

Вследствие этих соображений поверхность жидкой ртути представляет особый интерес для изучения адсорбции паров веществ, не растворимых в ртути. Однако прямые методы измерения адсорбции в этом случае мало точны и гораздо более надежные результаты может дать косвенный метод, основанный на измерении поверхностного натяжения ртути в парах изучаемого вещества и на вычислении адсорбции по уравнению Гиббса. Этот метод применялся рядом авторов, но только в работах Касселя и Зальдита [1] и Касселя [2] была сделана первая серьезная попытка систематически исследовать адсорбцию полярных и неполярных веществ на ртути. Эти работы позволили установить существование двух типов изотерм поверхностного давления и соответствующих им изотерм адсорбции. Неполярные вещества дают выпуклые изотермы поверхностного давления, отвечающие типу I (или II) изотерм адсорбции по классификации Брунауера [3]; изотермы поверхностного давления воды и низших спиртов вогнуты в области малых относительных давлений и соответствуют типу III (или V) изотерм адсорбции по указанной классификации.

В последнее время Кембалл и Райдил [4] и Кембалл [5] опубликовали серию исследований, в которых они повторили измерения Касселя и Зальдита методом определения размеров лежащей капли. В результате тщательно проведенных опытов было показано, что все изученные вещества (в том числе вода и низшие спирты) дают выпуклые изотермы адсорбции, описываемые в мономолекулярной области уравнением Фольмера. Вогнутые изотермы Касселя авторы объяснили загрязнениями, вызвавшими слишком низкие значения поверхностного натяжения чистой ртути.

Одним из авторов настоящей статьи в 1940 г. были проведены измерения поверхностного натяжения ртути в парах воды, этилового и бутилового спиртов по методу максимального давления в каплях, причем для этих веществ были получены изотермы адсорбции типов III и V. Данные Кембалла оказались в резком несоответствии с результатами этой работы, и поэтому мы решили провести повторные измерения адсорбции ряда веществ на ртути по методу максимального давления в каплях. Экспериментальная сторона этого исследования достаточно подробно описана в нашем предварительном сообщении [6].

ПОЛУЧЕННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Рассматриваемый метод измерения адсорбции предъявляет очень высокие требования к чистоте поверхности ртути и поэтому, при суждении о надежности подобных измерений, особенно большую роль играет величина поверхностного натяжения чистой ртути и температурный коэффициент этой величины. Измерение поверхностного натяжения ртути в вакууме было проведено в интервале температур от 15 до 96°. Полученные численные значения с точностью ±0,2% могут быть представлены в этом интервале следующим уравнением:

$$\sigma_0 = 489{,}5 - 0{,}20\ t \tag{1}$$

Значение $\sigma_0 = 484{,}5$ дин/см при 25° находится в прекрасном согласии с величиной $\sigma_0 = 484{,}2 \pm 0{,}5$ дин/см, измеренной при той же температуре Кембаллом. Измеренная нами величина $d\sigma_0/dt = -0{,}20$ точно совпадает с соответствующей величиной, найденной, Кембаллом.

После получения устойчиво воспроизводимых значений σ_0 мы провели несколько серий измерений поверхностного натяжения σ в парах воды, метилового спирта, ацетона, диэтилового эфира и н. гептана при температурах 15, 25 и 40° и при различных давлениях пара изучаемого вещества. В таблице приведены численные значения поверхностного давления $\pi = \sigma_0 - \sigma$ и соответствующие значения относительного давления $h = p/p_0$ для воды и метилового спирта. Экспериментальные данные, полученные нами для других веществ, и их обсуждение будут приведены во втором сообщении этой серии.

Для вычисления адсорбции по изотермам поверхностного давления $\pi = \pi(h)$ экспериментальные данные были изображены в координатах $(\pi, \lg h)$ и путем графического дифференцирования плавных кривых, проведенных через экспериментальные точки, были найдены значения адсорбции Γ по уравнению Гиббса $\Gamma = (1/kT)(d\pi/d\ln h)_T$ при разных значениях h. Вычисленные значения Γ были изображены в координатах $(\Gamma, \lg h)$, и через полученные точки проведены плавные кривые, после чего изотермы адсорбции были представлены в обычных координатах (Γ, h). Этот метод вычисления изотерм адсорбции весьма удобен и приводит к наименьшим субъективным ошибкам.

При вычислениях адсорбции из экспериментальных кривых $\pi = \pi(\lg h)$ возникает вопрос о точности подобных вычислений. В общем случае, повидимому, нельзя указать величину возможной ошибки в производной, если известна вероятная ошибка дискретных значений функции. Однако существует возможность проверки правильности вычислений производной путем численного интегрирования производной функции и сравнения вычисленных значений функции с измеренными значениями. В нашем случае для проверки полученных изотерм адсорбции мы провели по кривым $\Gamma = \Gamma(\lg h)$ обратное вычисление изотерм $\pi = \pi(\lg h)$ посредством интегрирования уравнения Гиббса. С этой целью путем измерения площади под кривой $\Gamma = \Gamma(\lg h)$ в интервале от h_1 до h_2 определялась величина

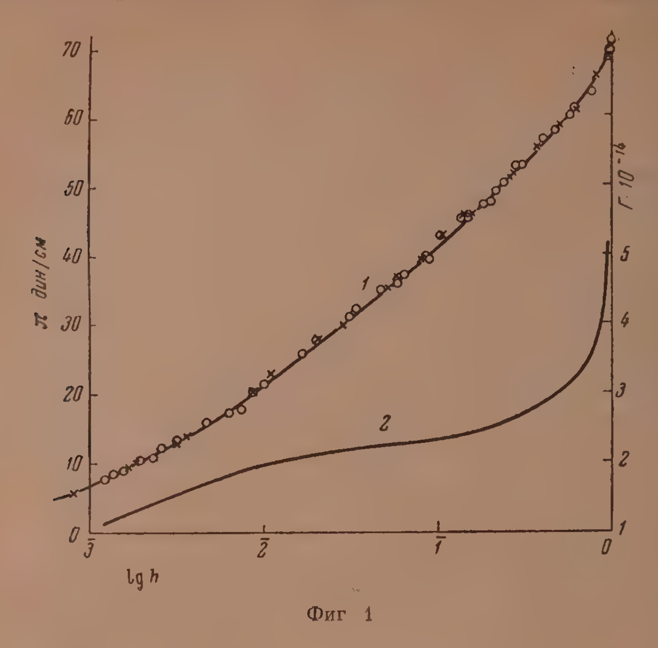
Таблица

$t°$	$h \cdot 10^2$	π	$h \cdot 10^2$	π	$h \cdot 10^2$	π	$h \cdot 10^2$	π	$h \cdot 10^2$	π
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Вода										
При $t = 15°$ $p_0 = 12{,}79$ мм рт. ст.; при $t = 25°$ $p_0 = 23{,}76$ мм рт. ст.										
15	38,6	0,0	51,7	1,6	66,5	7,6	81,5	13,7	95,5	21,4
	39,8	0,2	52,6	2,4	68,5	8,6	83,5	14,9	95,5	21,9
	40,0	0,0	54,0	2,7	70,0	9,0	86,0	15,9	98,5	23,7
	44,5	0,5	56,5	3,2	74,0	10,2	86,5	16,8	99,0	23,9
	46,5	0,4	59,5	4,3	75,0	11,0	89,0	17,5	100,0	31,0
	48,4	0,5	62,0	4,1	76,1	12,4	90,5	18,1	100,0	30,8
	49,1	0,8	64,0	6,0	79,5	13,4	91,5	18,5		
	50,5	1,8	64,8	6,6	79,5	12,5	91,5	18,3		
25	30,0	0,1	59,0	3,7	69,5	7,3	82,5	12,8	95,6	22,4
	47,5	0,0	59,0	3,1	71,0	7,3	84,0	12,6	96,5	22,7
	49,0	0,7	60,5	4,1	72,0	8,1	87,6	13,9	98,0	25,6
	52,5	0,6	61,5	5,1	75,0	9,0	89,0	15,3	99,0	27,2
	54,0	2,0	63,0	4,7	77,5	11,2	90,0	16,0		
	56,5	3,2	65,0	6,3	78,6	11,7	94,1	18,8		
	57,0	2,3	66,0	6,3	79,5	12,0	94,5	18,7		
Метиловый спирт										
При $t = 15°$ $p_0 = 72{,}0$; при $t = 25°$ $p^0 = 123{,}0$; при $t = 40°$ $p_0 = 280{,}0$ мм рт. ст.										
15	4,20	0,0	32,7	10,0	59,1	28,4	67,2	34,5	90,4	55,1
	9,70	0,7	41,7	16,3	59,7	29,3	71,0	38,3	90,4	54,9
	12,5	0,9	50,0	21,9	61,2	30,5	71,5	38,1	94,5	61,5
	16,7	1,9	55,6	25,6	62,6	31,6	82,0	47,8	94,5	62,3
	19,5	3,4	56,3	26,1	63,2	31,3	84,0	49,1	100,0	79,1
25	1,10	0,0	10,7	0,7	23,6	4,3	45,0	17,7	78,0	44,1
	2,50	0,0	15,0	1,3	24,8	5,0	49,6	20,2	85,5	50,1
	3,30	0,3	16,3	1,5	31,0	8,1	59,4	27,7	90,5	54,7
	3,90	0,4	18,2	2,1	34,2	10,2	63,5	31,0	98,0	70,0
	9,03	0,5	22,0	3,7	40,7	14,5	66,7	33,8	99,8	81,5
40	1,05	0,0	6,30	0,2	15,1	1,1	21,4	3,0	30,6	7,3
	1,25	0,0	7,60	0,3	16,6	1,2	22,2	3,5	34,7	9,7
	2,32	0,0	10,0	0,5	17,3	1,3	22,8	3,6	38,0	12,0
	4,50	0,0	11,9	0,6	18,0	1,3	25,8	4,8	39,2	12,5
	5,40	0,2	13,2	0,8	19,8	2,3	28,0	5,5	40,9	13,1

$\Delta\pi = kT \int_{h_1}^{h_2} \Gamma d \ln h$, причем интегрирование производилось от нижнего пре-
ела h_1, соответствующего максимальному измеренному значению π_{max}.
азность $\pi_{max} - \pi$ изображалась графически как функция h и сравнива-
ась с экспериментальными знаечниями π.

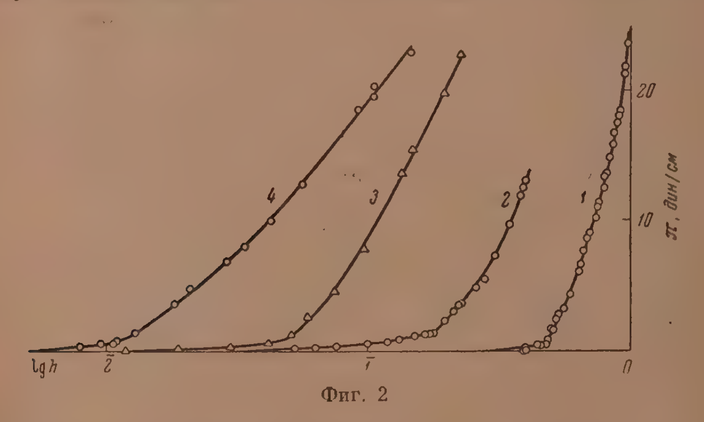
Такая проверка, произведенная для всех изученных веществ, показа-
а хорошее согласие между вычисленными и измеренными значениями π.
 качестве иллюстрации мы приводим фиг. 1, на которой кружками от-
ечены экспериментальные значения π для н. гептана при 25°. Перво-
ачально через эти точки была проведена плавная кривая и путем ее

графического дифференцирования была получена изотерма адсорбци (кривая 2 на фиг. 1). Результат интегрирования этой кривой предста влен сплошной кривой 1. Как показывает фиг. 1, экспериментальны



Фиг 1

точки хорошо ложатся на кривую 1. Это обстоятельство дает большую уверенность в том, что вычисленная изотерма адсорбции однозначно со ответствует экспериментально найденной кривой $\pi = \pi(\lg h)$.



Фиг. 2

Изотермы $\pi = \pi(\lg h)$ для воды при 15° (кривая 1) и для метилового спирта (кривая 2) при 40° изображены на фиг. 2. На этом графике по казаны также соответствующие кривые для этилового спирта при 20° (кривая 3) и н.бутилового спирта при 50° (кривая 4), полученные од ним из авторов настоящей статьи ранее. Соответствующие измерения для воды тогда не были закончены, однако и в этом случае заметное понижение σ в парах воды наблюдалось только при $h > 0{,}5$, причем была получена вогнутая изотерма $\pi = \pi(h)$. Возможно, что более низкое значение σ_0 в этих опытах (471,0 дин/см при 25°) было обусловлено си

[сис]тематической ошибкой. Значения π для этилового и бутилового спир[т]ов на фиг. 2 увеличены на 2,7% и таким образом отнесены к величине $\sigma_{25^\circ} = 484,5$ дин/см.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

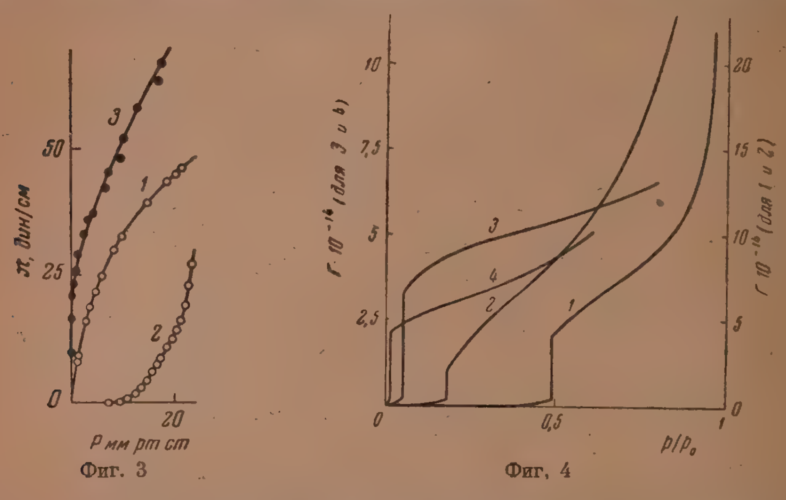
Прежде всего необходимо отметить очень хорошее совпадение полу[ч]енных нами кривых $\pi = \pi(\lg h)$ с соответствующими кривыми Кембалла [д]ля н.гептана и ацетона. На фиг. 1 крестиками показаны значения π, [н]айденные Кембаллом для н.гептана при 25°. Столь же хорошее совпа[д]ение наблюдается и для ацетона при 25°. Сам по себе этот факт заслу[ж]ивает внимания, так как впервые в двух сериях совершенно независи[м]ых измерений, проведенных в разных лабораториях различными мето[д]ами, полностью совпали не только абсолютные значения σ_0 и $d\sigma_0/dt$, [н]о и изотермы поверхностного давления, а следовательно, и изотермы [а]дсорбции двух веществ на ртути. В связи с этим тем более удивитель[н]о резкое качественное расхождение наших измерений с измерениями Кембалла в случае воды и спиртов.

На фиг. 3 приведены кривые $\pi = \pi(p)$ для воды при 25° по данным Кембалла (кривая *1*) и по нашим данным (кривая *2*). Мы считаем, что из этих кривых только кривая *2* соответствует физической адсорбции паров воды на ртути. Дело в том, что в методе максимального давления время образования капли не превышает 2—3 мин., тогда как в методе, которым пользовался Кембалл, поверхность ртути остается длительное время (в течение всей серии измерений) в соприкосновении с атмосферой паров внутри прибора. Поэтому нам кажется возможным, что гораздо большее понижение σ в опытах Кембалла вызвано одной из двух причин. Во-первых, не исключено, что вода и спирты, адсорбируясь на стекле прибора, вытесняют из него какие-то вещества, которые адсорбируются на поверхности ртути и приводят к преувеличенным значениям π. В связи с этим отметим, что при недостаточно тщательной очистке прибора мы наблюдали постепенное понижение значений σ при постоянном давлении паров воды. В этом случае значения π оказывались больше тех, которые были получены в дальнейшем при более длительной откачке с промежуточной «промывкой» прибора парами воды. Второй причиной расхождения могут быть какие-то медленные процессы типа активированной адсорбции, которые могут проявиться при статистическом методе Кембалла и не обнаруживаются в методе максимального давления.

Независимо от того, какое из этих объяснений верно, мы считаем, что для воды и спиртов наши измерения правильны, а измерения Кембалла ошибочны. Основное возражение, выдвинутое Кеммбаллом против вогнутых изотерм поверхностного давления в работе Касселя и Зальдита, было основано на слишком низком значении σ_0 в вакууме (455 дин/см при 50°), которое Кембалл приписал присутствию поверхностно-активных загрязнений. Очевидно, что применительно к нашим измерениям это возражение несостоятельно.

Недавно опубликованная работа Карпачева, Смирнова и Волченковой [7] еще в большей степени убеждает нас в ошибочности измерений Кембалла. В этой работе авторы, не утруждая себя ссылками на литературу, описали скопированный ими прибор Кембалла (в значительно ухудшенном варианте) и привели результаты измерения поверхностного натяжения ртути в вакууме ($\sigma_0 = 477,4$ дин/см при 30°) и в парах воды. Кривая *3* на фиг. 3 представляет полученную ими изотерму $\pi = \pi(p)$ при 30°. Кривые *1* и *3* на этой фигуре резко не совпадают, хотя значения σ_0 близки. С нашей точки зрения это означает, что обе эти кривые вообще не имеют никакого отношения к физической адсорбции паров воды на поверхности ртути.

Переходя к рассмотрению полученных нами результатов, остановимся сперва на изотермах адсорбции спиртов и воды, вычисленных на основании кривых фиг. 2. На фиг. 4 изображены изотермы адсорбции воды при 15° (кривая *1*), метилового спирта при 40° (кривая *2*), этилового спирта при 20° (кривая *3*) и н. бутилового спирта при 50° (кривая *4*). Для всех указанных веществ наблюдается скачкообразный рост адсорбции при постоянном h, характерный для двумерного фазового перехода I рода, соответствующего двумерной конденсации. В связи с этим отметим, что, как показало более тщательное рассмотрение результатов наших измерений, вывод, сделанный в предварительном сообщении [6] об отсутствии вертикальных скачков на изотермах адсорбции, оказался ошибочным.



Фиг. 3 Фиг. 4

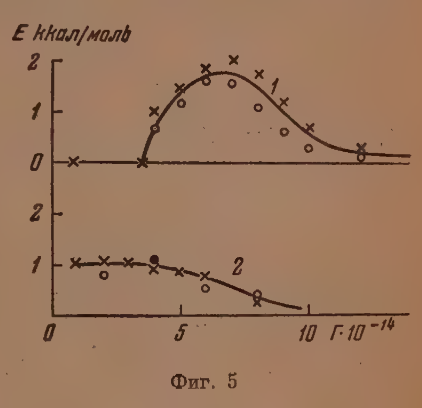
Как было показано впервые Фрумкиным [8] еще в 1925 г., двумерная конденсация должна проявляться в виде излома на изотерме поверхностного давления. В цитируемой работе такой излом был обнаружен на изотерме поверхностного давления водных растворов лауриновой кислоты. На кривых $\pi = \pi(\lg h)$, изображенных на фиг. 2, в случае воды и метилового спирта наблюдаются отчетливые изломы; для этилового (кривая *3*) и бутилового (кривая *4*) спиртов эти изломы менее четки, вероятно, вследствие меньшего числа экспериментальных точек. Для изотерм воды и метилового спирта эти изломы сохраняются и при других изученных температурах. Таким образом, повидимому, можно не сомневаться в том, что при физической адсорбции воды и низших алифатических спиртов на ртути в интервале 15—40° происходит двумерная конденсация.

Как известно, изотермы адсорбции воды и метилового спирта [9] на поверхности графита и непористой сажи очень напоминают по форме изотерму *1* на фиг. 4. Можно думать, что это сходство обусловлено одинаковым механизмом адсорбции в обоих случаях. Отсутствие вертикального скачка на изотермах адсорбции паров воды на углеродных адсорбентах, вероятно, вызвано неоднородностью поверхности. Поэтому кривую *1* на фиг. 4 можно рассматривать, как подтверждение правильности взглядов на природу адсорбции паров воды на угле, которые высказывал в ряде работ Дубинин [10].

Сравнительно недавно фазовые переходы I рода были найдены Гаркинсом и его сотрудниками [11] при изучении адсорбции н. гептана на серебре, окиси железа и графите. Однако тщательная проверка показала, что при адсорбции гептана на серебре [12], окиси железа и графите [13] никаких признаков двумерной конденсации не обнаруживается. Таким

образом, повидимому, только в работе Кларка и Росса [14] была действительно найдена двумерная конденсация этана на хлористом натрии. В связи с этим установленное нами отсутствие фазового перехода первого рода при адсорбции гептана на ртути можно считать дополнительным подтверждением ошибочности указанных работ Гаркинса и его сотрудников [11].

На основании полученных данных мы можем грубо оценить значение двумерного давления π_c, при котором происходит двумерная конденсация. Для воды, метилового, этилового и бутилового спиртов эти значения π_c соответственно равны 0,8; 1,3; 1,0 и 0,8 дин/см. Согласно наблюдениям Адама [15], для пентадециловой кислоты на воде $\pi_c = 0{,}1$ дин/см, причем с уменьшением длины углеродной цепи на один атом С давление π_c растет примерно на 0,1 дин/см. Если допустить, что эта зависимость сохраняется и для алифатических спиртов, то результаты приведенной оценки π_c соответствуют этим наблюдениям.



Фиг. 5

Недостаточная точность измерения π и малый температурный интервал измерений не позволяют определить двумерную критическую температуру для изученных веществ. Как показал Девоншир [16] на основании статистических соображений, для простейшего случая адсорбции благородных газов отношение двумерной критической температуры T'_k к трехмерной $T'_k/T_k = 0{,}53$. Однако это отношение зависит от индивидуальных свойств молекул и от их взаимодействия в адсорбционном слое. Явления двумерной конденсации на ртути обнаружены нами только для веществ, ассоциированных в конденсированной фазе под влиянием водородных связей, поэтому можно предположить, что этот вид аттракционных взаимодействий увеличивает вероятность двумерной конденсации при прочих равных условиях и таким образом приводит к повышению T'_k по сравнению с величиной $0{,}53\ T_k$. Отметим, что для изученных спиртов $T'_k/T_k > 0{,}58$, Наличие индуцированных дипольных моментов должно затруднять наступление двумерной конденсации и понижать T'_k. При 15° для н. гептана ($T_k = 540°$ K) двумерная конденсация отсутствует и, следовательно, $T'_k/T_k < 0{,}53$. При близких значениях критических температур ацетон ($T_k = 508°$), в отличие от этилового спирта ($T_k = 517°$), не обнаруживает двумерной конденсации. Подобная же картина наблюдается в случае бензола ($T_k = 564°$) (по данным Кембалла) и бутилового спирта ($T_k = 560°$).

На фиг. 5. приведены кривые зависимости дифференциальной теплоты адсорбции q от величины адсорбции Γ, вычисленные по двум изотермам при 15 и 25° для воды (кривая *1*) и по изотермам при 25 и 40° для метилового спирта (кривая *2*). На фиг. 5 по оси ординат отложена «чистая» теплота адсорбции $E = q - \lambda$, где λ — теплота конденсации. Для воды кривая $E = E(\Gamma)$ проходит через максимум, лежащий при степени заполнения $\theta \approx 1$, и при дальнейшем росте Γ приближается к оси абсцисс. Теплота двумерной конденсации, повидимому, почти не отличается от теплоты конденсации λ, так как в интервале значений Γ, отвечающих двумерной конденсации, E близко к нулю. Кривая *2* на этой фигуре изображает соответствующую зависимость $E = E(\Gamma)$ для метилового спирта. В этом случае E не имеет отчетливого максимума и постепенно убывает до нуля.

Теплота двумерной конденсации превышает λ примерно на 1 ккал/моль.

Вычисление E для воды и метилового спирта проведено, во-первых, по уравнению Клаузиуса — Клапейрона $E = RT^2 (d \ln h/dT)_\Gamma$ и, во-вторых, по уравнению Вильямса [17]:

$$E = \frac{d}{d\Gamma}\left[\pi - T\left(\frac{d\pi}{dT}\right)_h\right] \qquad (2)$$

непосредственно по двум изотермам $\pi = \pi (\lg h)$, соответствующим двум разным температурам. Результаты вычисления по первому способу обозначены на фиг. 5 крестиками, а по второму способу — кружками. Различие численных значений E дает представление о возможной погрешности вычислений.

Авторы глубоко благодарны В. В. Серпинскому, М. М. Дубинину и Б. В. Ильину за интерес к работе и ценные советы.

ВЫВОДЫ

1. Методом максимального давления в каплях измерено поверхностное натяжение ртути в вакууме и в парах воды и метилового спирта. Поверхностное натяжение ртути в интервале от 15 до 96° выражается формулой $\sigma = 489{,}5 - 0{,}20\, t$.

2. На основании проведенных измерений вычислены изотермы адсорбции паров указанных веществ на ртути. Приведены также полученные ранее изотермы адсорбции для этилового и н.бутилового спиртов.

3. При адсорбции воды и спиртов на ртути обнаружены двумерные фазовые переходы первого рода, соответствующие двумерной конденсации. Указана ошибочность аналогичных измерений Кембалла для воды и спиртов.

4. В случае воды теплота двумерной конденсации, повидимому, близка к обычной теплоте конденсации, а в случае метилового спирта превышает ее на 1 ккал/моль.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
26.V.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. H. M. Cassel, F. Salditt, Z. phys. Chem. 155A, 321 (1931).
2. H. M. Cassel, Z. f. Elektrochem. 37, 642 (1931); Trans. Faraday Soc. 28, 177 (1932).
3. С. Брунауер, Адсорбция газов и паров, 1, ИЛ, М., 1948.
4. C. Kemball, E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. 187 A, 53 (1946).
5. C. Kemball, Proc. Roy. Soc. 187 A, 73 (1946); 190 A, 117 (1947), 201A, 377 (1950).
6. Б. П. Беринг, К. А. Иойлева, ДАН 93, 85 (1953).
7. С. В. Карпачев, М. В. Смирнов, З. С. Волченкова, ЖФХ 27, 1228 (1953).
8. А. Н. Фрумкин, Z. phys. Chem. 116, 466 (1925).
9. C. Pirce, R. N. Smith, J. Willy, H. Cordes, J. Am. Chem. Soc. 73, 4551 (1951), C. Pirce, R. N. Smith, J. Phys. Colloid. Chem. 54, 354 (1950).
10. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, ЖФХ 21, 1373 (1947).
11. G. Jura, E. H. Loeser, W. D. Harkins P. R. Basford, J. chem. Phys. 13, 535 (1945); J. Am. Chem. Soc. 68, 554 (1946), J. Chem. Phys. 14, 117, 344 (1946).
12. D. M. Joung, R. A. Beebe, H. Bienes, Trans. Faraday Soc. 49, 1086 (1953).
13. R. N. Smith, J. Am. Chem. Soc. 74, 3477 (1952).
14. H. Clark, S. Ross, J. Am. Chem. Soc. 75, 6081 (1953).
15. Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, Гостехиздат, М., 1948
16. A. Devonshire Proc. Roy. Soc. A163, 132 (1937).
17. A. M. Williams, Proc. Roy. Soc. (Edinburgh) 38, 23 (1918).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1955, № 1

С. З. МАКАРОВ и Н. К. ГРИГОРЬЕВА

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

СООБЩЕНИЕ 7. ИЗОТЕРМА 0° ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ NaOH — H_2O_2 — H_2O

Изучение тройной системы NaOH — H_2O_2 — H_2O методом растворимости было предпринято в связи с решением ряда вопросов, связанных с реакциями взаимодействия растворов перекиси водорода с гидроокисями щелочных и щелочно-земельных металлов. Эти реакции, как показали дальнейшие исследования, сопровождаются не только образованием гидратных форм перекисных соединений металлов, но в областях повышенных концентраций перекиси водорода могут привести к образованию пергидратных форм — продуктов присоединения H_2O_2 и, возможно, соединений так называемого гидроперекисного типа. Следует отметить, что в отношении этих продуктов в литературе до сих пор полной ясности еще не имеется, и поэтому о строении так называемых гидроперекисей имеются самые разноречивые представления, несмотря на наличие большого числа работ в период 1862—1912 гг.

Из этих работ наибольшее значение имеют исследования Гаркурт [1], Шёне [2], Тафель [3], Д'Анс и Фридрих [4], Вольфенштейна и Пельтнер [5], Писаржевского [6] и др. Для гидроперекисных соединений натрия указываются следующие формы: 1. NaOOH или $Na_2O_2 \cdot H_2O_2$; 2. NaOOH $\cdot 0{,}5\, H_2O_2$ или $Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2$; 3. NaOOH$\cdot 0{,}5H_2O_2 \cdot 2H_2O$ или $Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2 \cdot 4H_2O$ и для перекиси натрия — гидраты: 1. $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ — октогидрат; 2. $Na_2O_2 \cdot 2H_2O$ — дигидрат; 3. $Na_2O_2 \cdot H_2O$ — моногидрат.

Исходя из простейших представлений о нормальных перекисных соединениях, как продуктов замещения водорода в молекуле H_2O_2 металлом, очевидно, можно иметь по крайней мере два вида соединений: Me—OOH и Me—O—O—Me, т. е. Me_2O_2, так называемых гидроперекисей и перекисей. Эти соединения могут быть усложнены присоединением молекул как H_2O, так и H_2O_2. Очевидно, для окончательного решения вопроса необходимо проведение специальных исследований, определяющих действительное строение этих соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Первоначально предполагалось изучить изотермы выше 0°, однако в процессе постановки опытов выяснилось, что в этих условиях происходит быстрое разложение продуктов и целесообразнее изучение изотермы для системы NaOH — H_2O_2—H_2O вести при пониженных температурах. Изучение изотермы 0° производилось в термостате, в котором постоянная температура поддерживалась льдом или снегом.

Исходными реагентами являлись растворы NaOH различной концентрации и перекись водорода, свободная от стабилизаторов, также различных концентраций. Предварительно опытами было установлено, что пользоваться слишком крепкими растворами NaOH нецелесообразно, так как при взаимодействии NaOH и H_2O_2 происходит сильное разогревание реакционной среды с большими потерями кислорода. Наиболее подходящей оказалась концентрация NaOH ~25—30%.

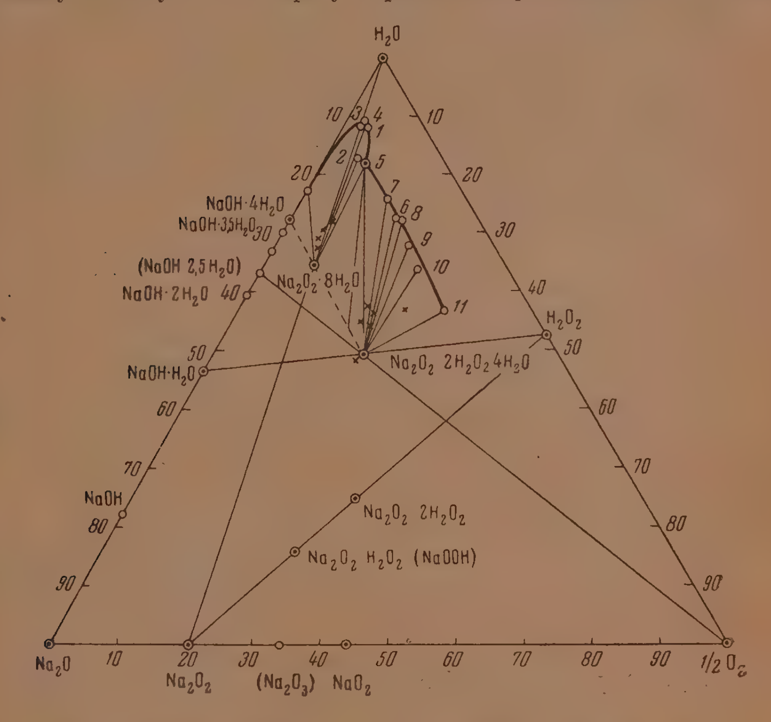
Таблица

Данные изотермы 0°

№ точек	Состав исходной среды	Состав жидкой фазы в вес. %				Состав остатка в вес. %				Твердая фаза
		акт. O_2	Na_2O	H_2O	$\frac{O_2}{Na_2O}$	акт. O_2	Na_2O	H_2O	$\frac{O_2}{Na_2O}$	
3	25% NaOH+56% H_2O_2	2,84	9,18	87,98	0,309	6,31	26,21	67,48	0,240	$Na_2O_2\cdot 8H_2O$
4	25% NaOH+72% H_2O_2	2,88	8,30	88,82	0,347	5,94	25,06	69,00	0,235	То же
1	25% NaOH+20% H_2O_2	3,14	8,78	88,06	0,357	5,59	23,31	71,10	0,239	» »
2	25% NaOH+30% H_2O_2	4,81	12,41	82.78	0,387	6,11	21,61	72,28	0,281	» »
5	$Na_2O_2\cdot 8H_2O$+30% H_2O_2	6,45	11,54	82,01	0,553	14,64	23,85	61,51	0,613	$Na_2O_2\cdot 8H_2O+Na_2O_2\cdot 2H_2O_2\cdot 4H_2O$
7	$Na_2O_2\cdot 8H_2O$+80% H_2O_2	12,67	11,28	76,05	1,123	18,78	26,57	54,65	0,706	$Na_2O_2\cdot 2H_2O_2\cdot 4H_2O$
6	$Na_2O_2\cdot 8H_2O$+72% H_2O_2	15,31	12,28	72,41	1,246	18,85	23,78	57,37	0,792	То же
8	$Na_2O_2\cdot 8H_2O$+88% H_2O_2	16,24	11,33	72,43	1,430	20,32	23,33	56,35	0,874	» »
9	NaOOH+65% H_2O_2	19,75	12,44	67,81	1,580	20,30	25,20	54,50	0,805	» »
10	NaOOH+88% H_2O_2	22,62	13,66	63,72	1,650	21,17	30,39	48,44	0,696	» »
11	NaOOH+93% H_2O_2	30,74	12,90	56,36	—	24,61	18,30	57,09	-	» »

Определение активного кислорода производилось перманганатометрическим методом следующим образом: проба жидкой фазы или остатка отбиралась во взвешенный стаканчик с борной кислотой. Взятую навеску растворяли в охлажденной воде и титровали в сернокислой среде марганцовокислым калием. Определение Na_2O производили следующим образом: навеску жидкой фазы или остатка, взятую в стаканчике, растворяли в воде в эрленмейеровской колбе и кипятили в течение 1—2 час. до полного разложения. Затем после охлаждения раствор щелочи оттитровывали соляной кислотой.

При взаимодействии 25%-ного раствора NaOH и перекиси водорода 20-, 30-, 56- и 72%-ной при 0° в остатке получались кристаллы, близкие по своему составу к октогидрату перекиси натрия $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$. Данные



этих опытов приведены в таблице и на диаграмме растворимости в виде системы: $Na_2O—H_2O—$ и $^1/_2$ O_2 на треугольнике Гиббса. Из данных таблицы и диаграммы следует, что при взаимодействии NaOH и H_2O_2 получается $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$.

При взаимодействии кристаллов $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ с H_2O_2 различной концентрации 30-, 72-, 80-, 88%-ной при 0° получается соединение, близкое по своему составу к так называемой «гидроперекиси» $NaOOH \cdot 0,5\,H_2O_2 \cdot 2H_2O$ или иначе $Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2 \cdot 4H_2O$. Соединений, более богатых кислородом, несмотря на увеличение концентрации H_2O_2 в жидкой фазе при данной температуре, не получено.

При действии на только что полученные кристаллы новой порцией 65-и 88%-ной H_2O_2 получены те же исходные фазы. При действии на кристаллы «гидроперекиси натрия» 93%-ной перекисью водорода получается остаток, который быстро начинает разлагаться. Полученная диаграмма растворимости для изотермы 0° состоит из двух ясно очерченных ветвей, соответствующих состоянию насыщения относительно двух твердых фаз: $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ и $Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2 \cdot 4H_2O$. Ветвь $NaOH \cdot 4H_2O$ весьма незначи-

тельна: при начальной растворимости NaOH — 29,2% и твердой фазе $NaOH \cdot 4H_2O$. Пределы существования $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ определяются составом краткой точки № 5 (таблица). Предельная концентрация H_2O_2 в жидкой фазе, достигнутая при 0,° ~65%, при этом твердые фазы становятся недостаточно устойчивыми и остатки легко подвергаются разложению.

ВЫВОДЫ

1. Методом растворимости изучена изотерма 0° для системы $NaOH — H_2O_2—H_2O$ до 65%-ного содержания H_2O_2 в жидкой фазе.

2. Установлено наличие трех твердых фаз состава $NaOH \cdot 4H_2O$, $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ и $Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2 \cdot 4H_2O$. Последняя фаза $Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2 \cdot 4H_2O$ может быть рссматриваема и как гидроперекись состава $NaOOH \cdot 0{,}5H_2O_2 \cdot 2H_2O$, однако необходимы специальные исследования для определения действительной формы.

3. Октогидрат перекиси натрия $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ получен в хорошо образованных пластинчатых кристаллах, вполне устойчивых при хранении на холоду; при дегидратации переходит в безводную перекись натрия.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
27.IV.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Harcourt, Quart. Jour. Chem. Soc. 14, 267 (1862).
2. E. Schöne, Ann. 193, 241 (1878).
3. J. Tafel, Ber. 27, 2297 (1894).
4. J. D'Ans u. W. Friedrich, Z. anorg. Chem. 73, 327 (1912).
5. R. Wolffenstein u. E. Peltner, Ber. 41, 281 (1908).
6. Л. В. Писаржевский, Перекиси и надкислоты, Одесса, 1902.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 1

Е. А. ПОРАЙ-КОШИЦ и В. Н. ФИЛИПОВИЧ

ПРИНЦИП БАБИНЕ И РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ПОД МАЛЫМИ УГЛАМИ ПОРИСТЫМИ СТЕКЛАМИ

Применение метода рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами к изучению строения высокодисперсных пористых веществ (гелей катализаторов, пористых стекол и т. п.) сталкивается с рядом специфических трудностей, связанных не только с разнообразием размеров, формы и пространственного распределения рассеивающего вещества, но и с применимостью так называемого принципа Бабине. Некоторые авторы, определяя этим методом радиусы областей неоднородности, относили их к размерам частиц [1], другие — к размерам пор [2]. Во многих случаях проблема «поры или частицы» решалась путем сопоставления рентгеновских данных с данными других методов (электронно-микроскопического, сорбционного и др.), но вследствие относительной новизны всех методов изучения субмикроскопического строения веществ полное совпадение результатов достигалось только в простейших случаях; обычно же констатировалось отсутствие противоречий между результатами применения различных методов, что, конечно, не является прямым и однозначным доказательством решения этой проблемы.

В первой части настоящей работы рассматривается сущность принципа Бабине и его применимость к рассеянию рентгеновских лучей под малыми углами. Во второй части излагаются результаты специального исследования, проведенного для решения проблемы «поры или частицы» в отношении пористых стекол, первые попытки изучения строения которых методом малых углов описаны ранее [3].

1

Как известно [4], интенсивность $I(\vec{s})$ рентгеновских лучей, рассеянных образцом объема V в направлении единичного вектора $\vec{s}_1$, может быть представлена (в условиях, когда осуществляется фраунгоферова дифракция) следующим образом:

$$I(\vec{s}) = \frac{I_0}{D^2}\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)\frac{1+\cos^2 2\vartheta}{2}\left|\int_V \rho(\vec{r})\, e^{i(\vec{s}\,\vec{r})} dV\right|^2; \qquad (1)$$

здесь D — расстояние от образца до пленки; $\vec{s} = \frac{2\pi}{\lambda}(\vec{s}_1 - \vec{s}_0)$, где λ — длина волны; $\vec{s}_0$ — единичный вектор в направлении падающего параллельного пучка; $\vartheta = \frac{\widehat{\vec{s}_1 \vec{s}_0}}{2}$ — половина угла рассеяния; $\rho(\vec{r})$ — электронная плотность образца. Деля уравнение (1) на предынтегральный множитель и сохраняя для левой части прежнее обозначение $I(\vec{s})$, имеем:

$$I(\vec{s}) = \left|\int_V \rho(\vec{r})\, e^{i(\vec{s}\,\vec{r})} dV\right|^2. \qquad (2)$$

Решение этого уравнения относительно $\rho(\vec{r})$ и составляет основную задачу рентгеноструктурного анализа.

Кроме чисто математических трудностей удовлетворительного решения уравнения (2), зависящих, кстати, от природы рассеивающего объекта (газ, кристалл, жидкость, аморфное тело), существует еще одно принципиальное обстоятельство, делающее практически невозможным однозначное определение $\rho(\vec{r})$ по $I(\vec{s})$. Дело в том, что обычно $I(\vec{s})$ может быть с достаточной точностью определена из опыта только для углов рассеяния, превышающих некоторый малый угол, величина которого зависит от назначения и степени совершенства установки, и в связи с этим особое значение приобретает принцип Бабине, сущность которого ясна из следующего.

Представим $\rho(\vec{r})$ в виде:

$$\rho(\vec{r}) = \bar{\rho}(\vec{r}) + \Delta\rho(\vec{r}), \tag{3}$$

где $\bar{\rho}(\vec{r})$ — равна внутри образца средней электронной плотности

$$\bar{\rho}(\vec{r}) = \frac{1}{V}\int \rho(\vec{r})\,dV$$

и равна нулю вне образца; $\Delta\rho(\vec{r})$ — отклонение электронной плотности от значения $\bar{\rho}$.

Подставляя формулу (3) в уравнение (2), получим:

$$I(s) = \left|\int [\bar{\rho}(\vec{r}) + \Delta\rho(\vec{r})]\, e^{-i(\vec{s}\,\vec{r})}\, dV\right|^2 =$$

$$= \left|\int \bar{\rho}(\vec{r})\, e^{i(\vec{s}\,\vec{r})}\, dV\right|^2 + 2\mathrm{Re}\int \bar{\rho}(\vec{r}_1)\, e^{i(\vec{s}\,\vec{r}_1)} dV_1 \int \Delta\rho^*(\vec{r}_2)\, e^{-i(\vec{s}\,\vec{r}_2)}\, dV_2 +$$

$$+ \left|\int \Delta\rho(\vec{r})\, e^{i(\vec{s}\,\vec{r})} dV\right|^2. \tag{4}$$

Первые два члена в уравнении (4) определяют так называемое «нулевое рассеяние»: оба они содержат в виде множителя интеграл

$$\int \bar{\rho}(\vec{r})\, e^{i(\vec{s}\,\vec{r})} dV, \tag{5}$$

соответствующий амплитуде рассеяния идеально однородным образцом и, следовательно, отличный от нуля только при $s < s_0$, где s_0 — очень малая величина, т. е. при очень малых углах рассеяния. Отметим, что оценку значения s_0, начиная с которого для $s > s_0$ можно пренебречь нулевым рассеянием, было бы незаконно проводить для обычных рентгеновских установок на основе фраунгоферовского приближения — необходим переход к диффракции Френеля. Последнее, однако, связано с дополнительными математическими трудностями и мы не будем делать этой оценки. Оценка, данная ранее для случая рассеяния жидкостью [5], не учитывала этого обстоятельства. Как показывает опыт, значения s_0, во всяком случае, лежат при s, значительно меньших тех, при которых наблюдается картина рассеяния под малыми углами даже при очень больших размерах рассеивающих частиц (порядка 1000 Å). Об этом свидетельствует факт существования таких сравнительно однородных материалов (и их большинство), которые не дают рассеяния под малыми углами даже при экспонировании в течение сотен часов, хотя нулевое рассеяние у них, конечно, существует.

Рассмотрим теперь интенсивность рассеяния $I'(s)$ образцом с такой электронной плотностью $\rho'(\vec{r})$, что

$$\rho'(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) - \rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) - \bar{\rho}(\vec{r}) - \Delta\rho(\vec{r}) = \bar{\rho}'(\vec{r}) - \Delta\rho(\vec{r}); \tag{6}$$

здесь $\rho_0(\vec{r})$ можно считать в широких пределах произвольной постоянной внутри образца и равной нулю вне образца. Очевидно, что если мы хотим, чтобы $\rho'(\vec{r})$ не принимала отрицательных значений, необходимо, чтобы $\rho_0(\vec{r})$ внутри образца была не меньше максимального значения $\rho(\vec{r})$. Величина $\rho'(\vec{r})$ имеет максимумы там, где у $\rho(\vec{r})$ минимумы (и наоборот) и характеризует, следовательно, структуру, дополнительную или обратную относительно структуры $\rho(\vec{r})$.

Очевидно, что если пренебречь различием коэффициентов поглощения у структур с электронными плотностями $\rho(\vec{r})$ и $\rho'(\vec{r})$, то разница между $I(\vec{s})$ и $I'(\vec{s})$ заключается лишь в различных членах, соответствующих нулевому рассеянию [см. первые два члена в уравнении (4)]. Если пренебречь этими членами, что можно сделать для $s > s_0$, то обе интенсивности совпадут, т. е. доступная для изучения интенсивность рассеяния «прямой» структурой совпадет с интенсивностью рассеяния структурой «обратной» [в смысле уравнения (6)], в чем и состоит сущность принципа Бабине. На основании диффракционной картины нельзя поэтому сделать выбора между обеими структурами, и при решении этого вопроса надо пользоваться какими-либо другими данными.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для решения проблемы «поры или частицы» при исследовании методом малых углов пористых стекол последние подвергались воздействию щелочи и плавиковой кислоты для искусственного расширения пор. При таком расширении следовало ожидать изменения формы кривой рассеяния (угловой зависимости интенсивности), причем направление этого изменения к меньшим или большим углам рассеяния должно было показать, отражает ли оно увеличение размера пор или уменьшение толщины стенок.

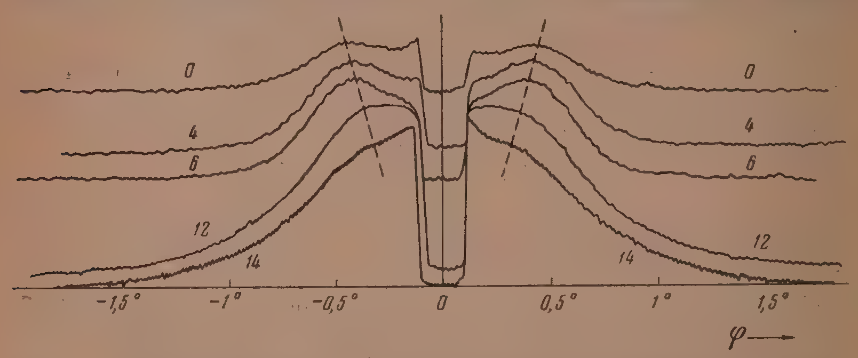
В качестве первого объекта было выбрано высокодисперсное пористое стекло, полученное из натриевоборосиликатного стекла, содержащего 5 мол.% Na_2O, 20 мол.% B_2O_3 и 75% мол.SiO_2, диффракционная картина которого под малыми углами была достаточно широкой для удобного наблюдения за ее изменением. Образец исходного пористого стекла в виде довольно крупнозернистого порошка (фракция 40—70 меш) подвергался воздействию 0,5 N раствора KOH в течение 2 час. (что в дальнейшем обозначается символом KOH-2), промывался в проточной воде до отрицательной реакции на щелочь по фенолфталеину и высушивался. Затем производилась вторичная обработка щелочью в тех же условиях в течение еще 2 час. Такая процедура повторялась многократно, причем в некоторых случаях действие щелочи ограничивалось одним часом. Промывание водой после каждых 1—2 час. обработки щелочью производилось для равномерного удаления продуктов разрушения стекла, причем промывание в проточной, а не в стоячей воде предохраняло от возможного образования вторичной кремнекислоты в результате гидролиза силикатов и ее коагуляции в каналах пористого стекла. Заметим, что в процессе этой подготовки после многократного (10-часового) воздействия щелочи начал меняться внешний вид обрабатываемого порошка: если первоначально проточная вода уносила наиболее мелкие зерна пористого стекла и средняя величина оставшихся зерен уменьшалась при обработке щелочью незаметно, то после 10-часовой обработки порошок из зернистого начал превращаться в пылевидный; после 14-часовой обработки порошок был похож в воде на коллоидный раствор и чрезвычайно медленно осаждался.

Рентгеносъемка производилась при помощи лучей CrK_α ($\lambda = 2{,}29$ Å), монохроматизированных путем отражения от монокристалла кальцита, на аппаратуре, описанной ранее [3]. На фиг. 1 приведены две рентгенограммы: исходного образца KOH-0 и образца KOH-4, т. е. обработанного

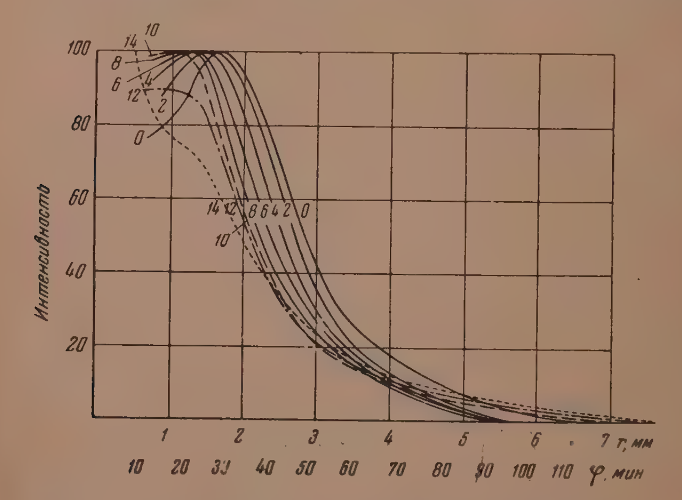
щелочью дважды по 2 часа. Легко убедиться, что рассеяние первым образцом по крайней мере на 1 мм шире рассеяния вторым образцом. Микрофотометрирование и получение кривых интенсивности при помощи марок почернения убедительно подтвердили этот результат (фиг. 2 и 3).

Фиг. 1. Рентгенограммы: *а* — исходного образца высокодисперсного пористого стекла; *б* — того же стекла, обработанного КОН в течение 2 + 2 час. Светлая полоса — след ловушки первичного пучка. Минимальный угол рассеяния равен 6,5′, максимальный — ~ 1,5°.

Так как нас интересовало прежде всего изменение формы кривых рассеяния, отражающее изменение геометрии рассеивающего тела, то



Фиг. 2. Микрофотометрические кривые образцов высокодисперсного пористого стекла. Цифры указывают суммарное число часов обработки щелочью



Фиг. 3. Кривые интенсивности высокодисперсного пористого стекла при различной продолжительности обработки щелочью (суммарное число часов обработки указано цифрами)

на фиг. 3 изображены кривые интенсивности всех исследованных образцов в масштабах, в которых высота интерференционного максимума в каждом случае принята за сто произвольных единиц интенсивности. Эти кривые

наглядно иллюстрируют закономерное изменение структуры пористого стекла в процессе его обработки щелочью, т. е. при искусственном увеличении пор. Так как при этом происходит равномерный сдвиг кривых в сторону меньших углов рассеяния, то следует сделать вывод об увеличении размеров рассеивающих областей неоднородности, которыми могут быть или частицы или поры. Но в результате воздействия щелочи не может происходить увеличения размеров каких-то частиц, откуда следует сделать важный для интерпретации диффракционных картин под малыми углами пористых стекол вывод: сдвиг кривых рассеяния к меньшим углам отражает увеличение диаметра пор*.

Примечателен равномерный сдвиг интерференционного максимума к меньшим углам рассеяния (фиг. 3): его положение на рентгенограмме меняется примерно от угла рассеяния $\varphi = 29{,}5'$ для образца КОН-0 до $\varphi = 19'$ для КОН-10. Этот сдвиг свидетельствует о возрастании наиболее часто реализующегося расстояния d между соседними центрами рассеяния, т. е. о возрастании суммы диаметров поры и частицы (канала и стенки). Между тем увеличение диаметра каналов должно сопровождаться уменьшением толщины стенок, т. е. сохранением расстояния d между центрами рассеяния. Следовательно, этот сдвиг свидетельствует о полном разрушении некоторых наиболее тонких стенок и увеличении таким образом среднего рассеяния d (канал + стенка).

Эта интерпретация подтверждается расчетами радиусов областей неоднородности, сделанными после внесения коллимационной поправки, связанной с применением при рентгеносъемке узких щелей, а не точечных диафрагм [7].

При расчетах мы исходили из соотношения

$$I(s) = N\rho^2 v^2 \Phi^2(sR)\left[1 - \frac{\Omega}{V}\Phi(s2R)\right]; \qquad (7)$$

здесь N — число областей неоднородности (частиц или пор); $\rho = \rho_ч - \rho_п$, где $\rho_ч$ — средняя электронная плотность частиц; $\rho_п$ — электронная плотность среды, заполняющей промежутки (поры) между частицами; v — объем одной области неоднородности; $\Omega = \frac{4}{3}\pi(2R)^3 N$. Уравнение (7) можно получить из (2) (см. [4], [7]), предположив, что: 1) области неоднородности имеют в среднем форму одинаковых шаров; 2) их расположение подобно расположению атомов в сжатом равновесном газе; 3) картина рассеяния от мгновенной конфигурации атомов газа практически не отличается (при достаточно большом числе атомов) от картины, усредненной по всем конфигурациям за произвольный промежуток времени.

Можно показать [8], что, согласно уравнению (7), $I(s)$ имеет главный максимум в среднем при $sR = 2{,}0 - 2{,}25$ (его положение зависит также от $\frac{\Omega}{V}$); это позволяет найти по положению максимума приближенное значение радиуса частиц R, между которыми осуществляется сильное интерференционное взаимодействие. Отметим, что условие $sR = 2{,}0 - 2{,}25$ можно получить и из иных соображений [9]. С другой стороны, так как $\Phi(sR)$ убывает с углом медленнее, чем $\Phi(s2R)$, то при «наибольших» углах (относящихся, конечно, к области малых углов) $I(s) \approx N\rho^2 v^2 \Phi^2(sR)$.

* Интересно напомнить об аналогичном результате, полученном недавно Гинье [6] при термической обработке сплава серебра с алюминием. В обоих случаях сдвиг максимума к меньшим углам интерпретируется как увеличение радиуса областей неоднородности. В соответствии с различным воздействием на объекты исследования Гинье связал это увеличение с ростом роев, обогащенных серебром, а мы — с увеличением размера пор. Одинаковый диффракционный эффект в обоих случаях является прекрасной иллюстрацией применимости принципа Бабине к рассеянию рентгеновских лучей под малыми углами.

и мы можем для вычисления R применить к «хвосту» кривой рассеяния метод касательных [7, 8], считая, что $\Phi^2(sR)$ аппроксимируется соответствующей экспонентой.

Таким образом, имеется два разных метода расчета радиуса R. Однако результаты измерения R по положению максимума и по «хвосту» кривой могут во многих случаях сильно отличаться друг от друга, так как в реальном образце могут присутствовать не только частицы с одинаковым в среднем R, но и частицы других размеров R_i, которые, образуя, например, подобие разреженного газа ($\Omega \ll V$), дадут рассеяние вида

$$I(s) = \rho^2 \sum_i N_i v_i^2 \Phi^2(sR_i) \tag{8}$$

(считаем, что $\rho_i = \rho$). Это рассеяние, слабо искажая положение интерференционного максимума, может сильно повлиять на картину рассеяния при «наибольших» углах (т. е. в области «хвоста» кривой) в случае маленьких R_i или при «наименьших» углах — в случае больших R_i. Отметим также, что в уравнениях (7) и (8) принцип Бабине выражается в том, что $I(s)$ зависит только от квадрата разности $\rho_ч - \rho_п$ и, следовательно, изменение знака этой разности (т. е. переход от «прямой» структуры к «обратной») не влияет на $I(\vec{s})$.

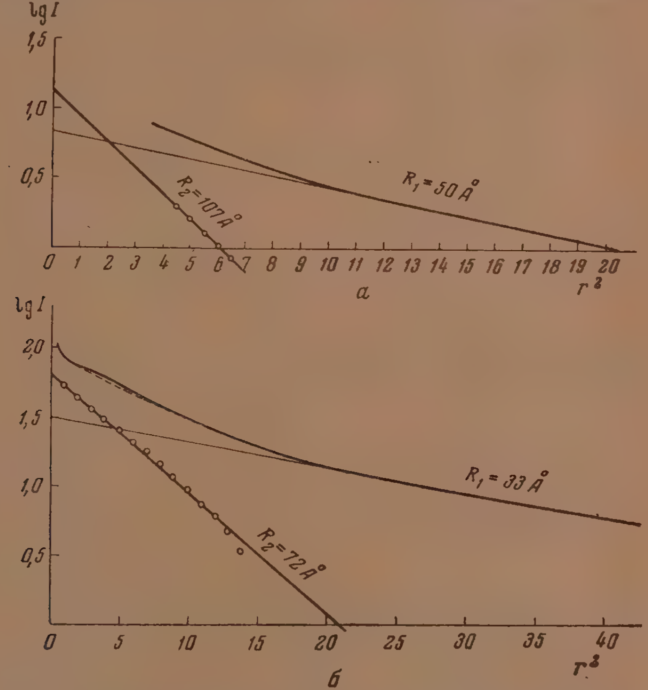
При расчетах мы использовали оба указанные выше способа; так как в нашу задачу не входило точное определение абсолютных значений радиусов пор (зависящих к тому же от тепловой истории исходного стекла), но лишь их относительные изменения в процессе обработки щелочью, то коллимационная поправка вносилась по очень упрощенному способу [8].

Таблица 1

Расчет радиусов пор мелкопористого стекла

№ рентгено-грамм	Продолжительность обработки щелочью в час.	Радиус пор по положению максимума в Å	Радиус пор по «хвосту» кривой				
			R_1 в Å	содержание по объему в %	R_2 в Å	содержание по объему в %	$R_{средн.}$ в Å
527, 634, 1052	0	64	50	79	107	21	62
1057	2	69	62	75	103	25	72
546, 1033	4	77	65	70	110	30	77
1043	6	85	72	68	115	32	86
547, 1047	8	92	68	62	121	38	88
1035	10	96	47	30	130	70	104
1024	12	100	42	50	100	50	71
1042	14	—	33	70	72	30	45

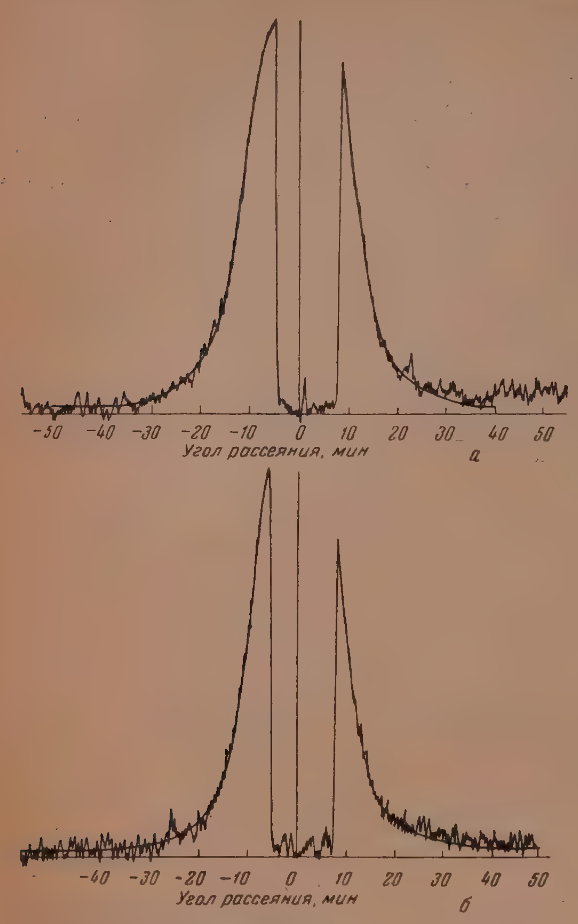
Несмотря на это, как видно из табл. 1, оба способа расчета радиусов дали совпадающие результаты для всех образцов от КОН·0 до КОН·10, иллюстрирующие постепенное увеличение пор. При продолжительном же действии щелочи (10 час. и более), как это видно не только из табл. 1, но и из фиг. 2 и 3, изменение формы кривых рассеяния носит несколько другой характер: появляется дополнительное рассеяние под «наибольшими» углами, а резкость интерференционного максимума несколько уменьшается. Это можно объяснить начинающимся разрушением пористых зерен стекла, что приводит к добавочному рассеянию высокодисперсными непористыми частицами (радиусы 47, 42 и 33 Å) и уменьшению интенсивности основного рассеяния пористыми зернами при общем возрастании суммарной интенсивности. Такая интерпретация подтверждается увеличением объемного содержания частиц наименьшего радиуса при дальнейшем действии щелочи, а также сравнением внешней формы стеклянных зерен образца КОН·6 и образца КОН·14 под микроскопом (увеличение 720): если в первом случае были отчетливо видны куски стекла с характерными изломами, то во втором они сменились мелкими образованиями с неровными краями и шероховатой поверхностью. Заметим, что определение второго радиуса для первых пяти образцов не является вполне законным, так же как и вычисление средних значений радиусов этих образцов (столбец 8). Однако очень хорошее совпадение этих значений с величинами радиусов, вычисленных по положению максимума, оправдывают это вычисление. Определение вто-



Фиг. 4. Графический расчет радиусов пор высокодисперсного образца пористого стекла: *а* — до обработки щелочью; *б* — после 14-часовой обработки щелочью

рого радиуса по «хвосту» кривых для образцов, обработанных щелочью более 10 час. (последние три образца табл. 1), более законно, так как влияние интерференционного максимума здесь ничтожно. То, что этот радиус систематически превышает значение радиуса, вычисленного по

положению максимума, является вполне естественным: при вычитании из общей кривой интенсивности рассеяния частицами первого радиуса (в данном случае непористыми частицами) мы невольно относим к вычитаемому рассеянию и часть рассеяния самыми мелкими порами неразрушенных зерен, в связи с чем второй радиус неизбежно получает несколько завышенную оценку. На фиг. 4 представлены две кривые, иллюстрирующие графический расчет радиусов по «хвосту» кривой (r — расстояние от центра первичного пучка в миллиметрах, пропорциональное углу рассеяния).

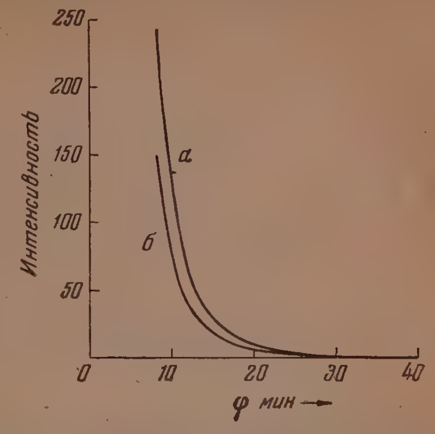


Фиг. 5. Микрофотометрические кривые крупнопористого стекла: *а* — обработанного щелочью в течение 8 час.; *б* — дополнительно обработанного плавиковой кислотой

Исследованное стекло было одним из наиболее высокодисперсных, и вывод, сделанный на основании его изучения, нельзя было без проверки распространить на более крупнозернистые и крупнопористые образцы. Поэтому в качестве второго объекта аналогичного исследования был выбран крупнозернистый и крупнопористый образец, полученный из натриевоборосиликатного стекла, содержащего 7% Na_2O, 23% B_2O_3 и 70% SiO_2. Так как этот образец значительно труднее поддавался разрушению при действии 0,5 N KOH, то к нему было применено последовательное воздействие щелочи в течение 8 час. (с промыванием после каждых 2 час.) и 8%-ного раствора плавиковой кислоты в течение 15 мин. Для того чтобы растворение кремнеземистого каркаса пористых зерен происходило достаточно интенсивно не только снаружи, но и внутри, порошок пористого стекла предварительно помещался в тонкостенную стеклянную ампулку, которая нагревалась до 250—300° и эвакуировалась до высокого вакуума. Эта ампулка погружалась затем в раствор плавиковой кислоты и разбивалась, что обеспечивало быстрое заполнение кислотой всех пор образца.

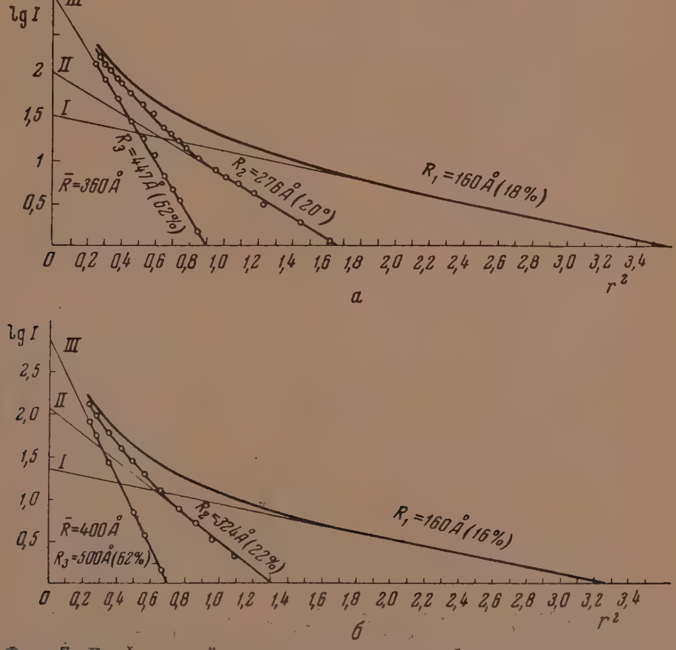
На фиг. 5 и 6 приведены микрофотометрические кривые и кривые интенсивности образца до и после обработки плавиковой кислотой, полученные при рентгенографировании при помощи лучей CrK_α ($\lambda=2,29$ Å). Они отражают заметное увеличение пор в результате такой обработки: кривая рассеяния необработанного плавиковой кислотой образца *а* падает к нулю медленнее кривой обработанного образца *б*. Расчеты, проведенные методом

касательных (фиг. 7), позволили получить по три значения крупных радиусов. По отрезкам, отсекаемым касательными на оси ординат, было определено относительное содержание (по объему) пор каждого радиуса и средние размеры радиусов, получившиеся равными 360 и 400 Å соответственно (табл. 2).



Фиг. 6. Кривые интенсивности крупнопористого стекла: *а* — необработанного; *б* — обработанного плавиковой кислотой

Распределение радиусов по размерам указывает на возможное наличие еще более крупных пор в каждом образце, рассеяние которыми должно было бы находиться под ловушкой первичного пучка, след от которой виден на фиг. 1 в виде светлой полосы в центре (минимальный угол рассеяния был равен 6,5 дуговым минутам). Несомненным, однако, является увеличение (в наблюдаемой области) среднего радиуса, что подтверждает общий вывод настоящего исследования, которым была устранена трудность, возникающая при интерпретации рентгенограмм вследствие применимости к рассеянию рентгеновских лучей под малыми углами принципа Бабине,



Фиг. 7. Графический расчет радиусов пор образца крупнопористого стекла: *а* — не обработанного; *б* — обработанного плавиковой кислотой

и решена проблема «поры или частицы» в отношении пористых стекол. Определяемые значения радиусов областей неоднородности можно было считать радиусами пор, а не частиц, что, кроме того, согласовалось с сорб-

Таблица 2

Расчет средних радиусов крупнопористого образца до и после обработки плавиковой кислотой

	R_1 в Å	Содержание в %	R_2 в Å	Содержание в %	R_3 в Å	Содержание в %	$R_{сред.}$ в Å
До обработки	160	18	276	20	447	62	[illegible]
После обработки . .	160	16	324	22	550	62	[illegible]

ционными исследованиями: лишь в том случае, когда происходило столь глубокое нарушение субмикроскопического строения образца, что он переставал быть пористым стеклом, как это было при его полном разрушении в результате продолжительного воздействия щелочи, диффракционная картина значительно изменялась вследствие наличия рассеяния непористыми частицами.

Более глубокое проникновение в картину субмикроскопического строения пористых стекол явилось другим результатом изложенного исследования.

ВЫВОДЫ

1. Интенсивности рассеяния образцами с «прямой» и «обратной» структурами совпадают с точностью до членов, определяющих нулевое рассеяние: на основании диффракционной картины нельзя сделать выбор между обеими структурами.

2. Путем искусственного расширения пор в образцах пористых стекол и расчетов радиусов областей неоднородности, обуславливающих рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами, показано, что таким методом определяются радиусы пор, а не частиц.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
30.VI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Jellinek, E. Solomon, J. Fankuchen, Ind. Eng. Chem., An. Ed. 18, 172 (1946); P. Elkin, C. Shull, L. Roess, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed. 37, 327 (1945), J. Am. Chem. Soc. 70, 1475 (1948).
2. H. Brusset, Bull. Soc. Chim. № 24, 319 (1949); B. Imelik, Bull. Soc. Chim. № 12, 1232 (1950).
3. Е. А. Порай-Кошиц, Ю. Г. Соколов, ДАН 72, 477 (1950); Е. А. Порай-Кошиц, Изв. АН СССР, серия физ. 15, 195 (1951).
4. Р. Джеймс, Оптические принципы диффракции рентгеновских лучей, гл. IX, ИЛ, 1950.
5. М. И. Петрашень, Е. А. Порай-Кошиц, ЖЭТФ 21, 887 (1951).
6. B. Walker et A. Guinier, C. r. 235, 254 (1952).
7. Е. А. Порай-Кошиц, Усп. физ. наук 39, 573 (1949).
8. Е. А. Порай-Кошиц, Докторская диссертация, Л., 1953.
9. G. Fournet, Acta Crystall. 4, 293 (1951); A. Guinier, G. Fournet, J. Phys. Radium 11, 516 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 1

Д. И. ЛЕВИН, С. П. ЖДАНОВ, Е. А. ПОРАЙ-КОШИЦ

О СТРУКТУРЕ НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ В СВЯЗИ С ЯВЛЕНИЕМ ОПАЛЕСЦЕНЦИИ

СООБЩЕНИЕ 1. ИССЛЕДОВАНИЕ ОПАЛЕСЦЕНЦИИ СТЕКОЛ

Несмотря на то, что рентгеновский структурный анализ является наиболее прямым методом определения структуры вещества в любом агрегатном состоянии, за последнее время почти не ведется работ по изучению строения стеклообразных веществ при помощи рентгеновских лучей. Нам кажется, что такое положение создалось отчасти в результате чрезмерного увлечения применением для интерпретации размытых и слабых диффракционных картин так называемого анализа Фурье [1]. Отсутствие других строгих методов интерпретации и простота применения метода анализа Фурье, когда при помощи одной формулы экспериментальная кривая интенсивности без всяких явных априорных предположений о строении вещества единственным образом преобразуется в кривую радиального распределения атомов, сделали его очень привлекательным. В то же время усреднения, вносимые при такой математической обработке диффракционных картин, приводили к полной нивелировке тонких деталей строения, и получаемые кривые распределения атомов не смогли внести существенного вклада в теорию стеклообразного состояния.

Нам кажется более полезным сочетать чисто рентгенографические методы с другими методами, могущими дать ценные сведения о структуре сложных стекол. При этом весьма существен и выбор объекта исследования. В качестве последнего нами были выбраны щелочноборосиликатные стекла, очень удобные благодаря значительным изменениям ряда их свойств при небольших изменениях состава и тепловой обработки, в частности, свойства опалесцировать с различной интенсивностью. Кроме того, нами была использована их своеобразная способность образовывать при выщелачивании так называемые пористые стекла, строение которых тесно связано со свойствами исходных стекол. Изучая опалесценцию исходных стекол и сопоставляя ее с результатами исследования строения пористых стекол несколькими независимыми методами, можно существенно дополнить выводы, сделанные на основании чисто рентгенографического изучения.

В настоящей статье после рассмотрения современных взглядов на причины опалесценции натриевоборосиликатных стекол, описаны результаты ее экспериментального изучения. В следующем сообщении будут изложены результаты исследования пористых стекол независимыми методами (сорбционным, методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами и электронно-микроскопическим) строения пористых продуктов, получающихся при их выщелачивании.

В третьем сообщении будет проведено сопоставление результатов исследования исходных и пористых стекол, а также сделана попытка связать на основании полученного экспериментального материала строение натриевоборосиликатных стекол.

Обзор существующих взглядов на причины опалесценции натриевоборосиликатных стекол

В настоящее время не существует единой точки зрения на причины опалесценции, имеющей место в некоторых стеклах. Еще более неясным является вопрос о причинах опалесценции натриевоборосиликатных стекол. По данным патентов на стекло «Викор» [2] и специальной работы одного из авторов этих патентов [3] опалесценция натриевоборосиликатных стекол обусловлена разделением их на две фазы, из которых одна является кремнеземистой, а другая обогащена борным ангидридом и окисью натрия. Такое разделение натриевоборосиликатных стекол некоторых составов на две фазы происходит при выдерживании их в определенной области температур. Обе фазы считаются стеклообразными, так как ни микроскопические, ни рентгеновские исследования опалесцирующих натриевоборосиликатных стекол не привели к обнаружению каких-либо кристаллических образований. Аналогичную точку зрения на причины опалесценции натриевоборосиликатных стекол высказывает Ботвинкин [4]. Автор утверждает, что в результате ликвации после медленного охлаждения образуется состояние коллоидного раствора стекла в стекле, причем при помощи ультрамикроскопа можно в некоторых случаях наблюдать наличие в расслоившемся стекле чрезвычайно мелких частиц диспергированной фазы.

Порай-Кошиц [5] исследовал рассеяние рентгеновских лучей натриевоборосиликатным стеклом состава Na 70—23*. На основании анализа рентгенограмм Порай-Кошиц констатировал рост упорядоченности структуры натриевоборатной компоненты при выдерживании стекла при температурах зоны опалесценции. Такая термическая обработка приводит, как известно, к увеличению степени опалесценции. Отсюда автором был сделан вывод, что опаслесценция натриевоборосиликатных стекол обусловлена ростом кристаллитов боратов. Исчезновение опалесценции при дальнейшем повышении температуры объяснялась плавлением этих кристаллитов. Следует, однако, обратить внимание на то обстоятельство, что даже при продолжительном выдерживании стекла в области температур зоны опалесценции, на основании рантгеновских данных можно говорить лишь об очень малом росте кристаллитов (всего на несколько ангстрем), в то время как интенсивность опалесценции возрастает при такой обработке в сотни и тысячи раз (см. следующий параграф). Является сомнительным, что столь малое увеличение размеров кристаллитов может быть причиной наблюдаемого весьма разительного увеличения интенсивности опалесценции.

Гребенщиков и Молчанова [6], подробно исследовавшие свойства натриевоборосиликатных стекол, не высказывались сколько-нибудь определенно по вопросу о причинах опалесценции этих стекол; в их работе имеется указание на то, что «при температурах, соответствующих появлению опалесценции, происходит увеличение амикроскопических кристаллитов бората натрия в более крупные все же субмикроскопические кристаллы, непосредственно соприкасающиеся друг с другом». Из этой цитаты как будто следует, что авторы связывают появление опалесценции с ростом кристаллитов бората натрия, т. е. придерживаются точки зрения, высказанной Порай-Кошицем в одной из его ранних работ, рассмотренных выше.

Вейль в кратком обзоре способа получения и свойств стекла «Викор» [7], говоря об опалесценции натриевоборосиликатных стекол, связывает это явление с разделением ранее гомогенного стекла на две фазы, обла-

* Обозначение составов следующее: первая цифра указывает процентное молекулярное содержание кремнезема, вторая — борного ангидрида; остальное содержание составляет окись натрия.

дающие различными оптическими свойствами. По Вейлю, одна из фаз является почти чистым кремнеземом, другая состоит из щелочных боратов в стеклообразной или мелкокристаллической форме.

Натриевоборосиликатные стекла, не обнаруживающие опалесценции, считаются гомогенными. Этому последнему утверждению противоречат, однако, факты получения пористых стекол из прозрачных и не обнаруживающих видимой опалесценции натриевоборосиликатных стекол. Очевидно, что разделение на две «фазы» имеет место и у неопалесцирующих стекол. Одним из авторов настоящей работы было показано [8, 9], что различие в структуре опалесцирующих и неопалесцирующих натриевоборосиликатных стекол не может считаться принципиальным, а сводится лишь к различной степени их гетерогенности. Молчанова с сотрудниками [10, 11] считают, что опалесценция натриевоборосиликатных стекол связана с выделением из стекла какой-то дисперсной фазы в столь незначительных количествах, что это выделение не может отразиться на химических свойствах стекла.

Оригинальная точка зрения на причины опалесценции натриевоборосиликатных стекол высказана недавно Абе [12]. По мнению этого автора, опалесценция в натриевоборосиликатных стеклах может иметь место только тогда, когда к основному составу стекла добавляются небольшие количества окислов модификаторов с валентностью катионов 3 и более , например: V_2O_5, MnO_2, As_2O_3, Fe_2O_3. Добавка ~1% таких окислов достаточна, чтобы вызвать опалесценцию. Температура максимума опалесценции не зависит от основного состава стекла, но зависит от природы добавленного окисла модификатора. Автор утверждает, что рентгеновское исследование опалесцирующего стекла дает основание для констатации наличия в нем «ультрамикроскопических кристаллов кристобалита». С точки зрения этого исследователя, опалесценция непосредственно не обусловлена разделением натриевоборосиликатных стекол на две фазы. Такое разделение, однако, является необходимой предпосылкой для развития опалесценции. Непосредственной причиной опалесценции автор считает кристаллизацию кристобалита в виде ультрамикроскопических кристаллов, происходящую внутри фазы, богатой SiO_2. Кристаллизация кристобалита становится возможной только после образования достаточно больших локализованных скоплений, т. е. лишь после разделения стекла на два фазы; поэтому такое разделение должно всегда предшествовать опалесценции. Способность натриевоборосиликатных стекол к разделению на две фазы объясняется стремлением к образованию в таких стеклах группировок, состоящих из одного тетраедра $[BO_4]$, окруженного четырьмя треугольниками $[BO_3]$.

Изложенные выше представления Абе, относящиеся к опалесценции, вызывают возражения. Нельзя считать достаточно обоснованным утверждение, что опалесценция имеет место лишь в случае добавки к основному составу щелочноборосиликатных стекол окислов с валентностью катионов 3 и более. Известно, что окислы двухвалентных металлов способствуют глушению натриевоборосиликатных стекол и что добавки таких окислов, как MgO и CaO, также резко усиливают их опалесценцию. В то же время известно, что натриевоборосиликатные стекла, не содержащие никаких добавок, также обнаруживают опалесценцию [6, 8, 2].

Нельзя согласиться и с утверждением автора, что температура максимума опалесценции не зависит от основного состава стекла. Этому противоречат материалы, имеющиеся в нашем распоряжении, а также и опубликованные данные [6].

Что касается объяснения опалесценции образованием ультрамикроскопических кристаллов кристобалита, то такое объяснение нельзя считать удовлетворительным, так как оно противоречит здравому смыслу и экспериментальным фактам. Действительно, зоной опалесценции большинства натриевоборосиликатных стекол можно считать температурный

интервал от 550 до 700° (см. следующий параграф). Кристаллизация же кремнезема начинается обычно при более высоких температурах, так что между обеими зонами расположена зона совершенно прозрачного стекла. Если бы причиной опалесценции была кристаллизация кремнезема, то было бы совершенно непонятно внезапное исчезновение образовавшихся субмикроскопических кристалликов кристобалита при повышении температуры и их новое появление в дальнейшем. Лишь при очень длительной выдержке стекла при температуре около 700° обе зоны (опалесценции и затухания) могут перекрыть друг друга, причем их легко различить визуально: кристаллизация распространяется от шероховатой поверхности вглубь, в то время как опалесценция стекла обнаруживается равномерно по всему объему, а поверхность его сохраняется полированной. Кроме того, более тщательное ретгенографическое исследование, проведенное одним из авторов настоящей работы [13], показало, что при длительном прогревании натриевоборосиликатных стекол возможна кристаллизация боратов натрия, но что ни в одном случае не была обнаружена кристаллизация кремнезема в зоне опалесценции.

Таким образом, вопрос о причинах опалесценции натриевоборосиликатных стекол до сих пор остается неясным. Следует отметить, что количественное изучение рассеяния света в натриевоборосиликатных стеклах до сих пор не проводилось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование опалесценции натриевоборосиликатных стекол

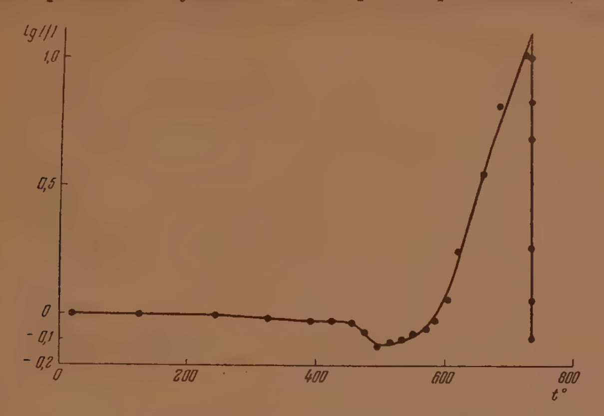
Релеевское рассеяние некоторых натриевоборосиликатных стекол обладает той особенностью, что при определенных условиях тепловой обработки, именно при выдерживании в области температур 550—700°, оно возрастает до появления опалесценции. Интенсивность опалесценции может меняться в весьма широких пределах: от опалесценции, не видимой невооруженным глазом, до столь сильной, что стекло становится непрозрачным. Явление опалесценции обнаруживается для натриевоборосиликатных стекол определенных составов. Несомненно, что оно связано с особенностями строения этих стекол и может быть использовано как для изучения их структуры, так и для выяснения вопроса о природе релеевского рассеяния в стеклах вообще.

Методика исследования изменения рассеяния натриевоборосиликатных стекол при тепловой обработке, описанная ранее [14], состояла в следующем. Исследовалось изменение интенсивности и деполяризации света, рассеянного под углом 90° методом визуального фотометрирования. Интенсивность измерялась звездным фотометром, деполяризация — методом Корню при помощи призмы Волластона и николя. Исследуемый образец помещался в печь, имевшую окошки для входа и выхода падающего и рассеянного пучков. Измерения интенсивности и деполяризации можно было производить при неизменной установке образца в печи. Источником света служила ртутная лампа СВД. Для исключения флюоресценции в падающем пучке устанавливался стеклянный фильтр ЖС-8, отрезающий коротковолновую часть спектра до 5 000 Å. В качестве эталона интенсивности рассеяния применялся образец оптического стекла, интенсивность рассеяния которым была сравнена с интенсивностью молекулярного рассеяния этиловым эфиром. Были исследованы стекла четырех составов: Na 70—23, Na 65—30, Na 60—37 и Na 60—30.

На фиг. 1 приведена для стекла Na 70—23 кривая изменения интенсивности рассеяния с температурой, характерная для всех этих стекол. По оси ординат отложена величина $\lg \frac{I}{I_0}$, где I — интенсивность рассеяния при данной температуре; I_0 — интенсивность рассеяния при 20°.

Измерения производились после 10 мин. выдерживания стекла при данной температуре. Из фиг. 1 видно, что по характеру изменения рассеяния можно выделить следующие температурные области:

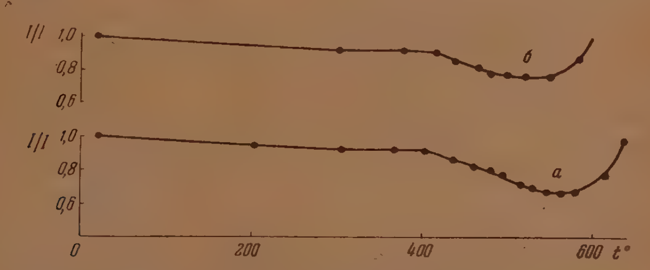
1. Область низких температур (от комнатной до 550°), в которой интенсивность рассеяния уменьшается при возрастании температуры.



Фиг. 1. Зависимость интенсивности рассеяния света от температуры для стекла Na 70—23

2. Область примерно от 550 до 700°, в которой интенсивность рассеяния сильно возрастает, т. е. область опалесценции.

3. Область исчезновения опалесценции (выше 700°), в которой интенсивность рассеяния уменьшается до значений, наблюдаемых для оптических стекол*.

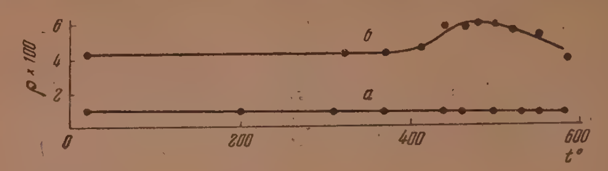


Фиг. 2. Изменение интенсивности рассеяния в первой температурной области для опалесцирующего и неопалесцирующего образцов стекла Na 65—30: $a - \frac{I_0}{I \text{ эфира}} = 1000$; $б - \frac{I_0}{I \text{ эфира}} = 6$

При низких температурах ход кривой изменения интенсивности рассеяния мало зависит от ее абсолютного значения. Это ясно видно из фиг. 2, на которой сопоставляются такие кривые для опалесцирующего и прозрачного образцов стекла Na 65—30 (кривые *a* и *б* соответственно). Из фиг. 2 также видно, что минимум I/I_0 у опалесцирующего стекла выражен более резко, чем у неопалесцирующего, и его положение сдвинуто в сторону более высоких температур. Эти явления, очевидно, зависят от тепловой истории стекла.

* Интенсивность рассеяния ставших прозрачными стекол определялась после их закалки от температур выше области опалесценции и переполировки для удаления закристаллизовавшегося слоя.

Далее было найдено, что у неопалесцирующих стекол в области минимума I/I_0 имеет место возрастание деполяризации ρ. У сильно опалесцирующих стекол, у которых значения ρ невелики (не превосходят 0,01), изменения ρ не обнаруживается. На фиг. 3 приведены изменения деполяризации ρ с температурой для тех же образцов стекла Na 65—30. Возрастание



Фиг. 3. Зависимость деполяризации от температуры для опалесцирующего и неопалесцирующего образцов стекла Na 65—30: $a - \frac{I_0}{I\ \text{эфира}} = 1000$; $б - \frac{I_0}{I\ \text{эфира}} = 6$

при одновременном уменьшении I/I_0 свидетельствуют о том, что изменяется интенсивность не всего рассеянного света, а главным образом его поляризованной компоненты.

В области низких температур изменение рассеяния имеет почти обратимый с температурой характер. В области опалесценции изменение рассеяния необратимо. Интенсивность рассеяния зависит как от температуры, так и от времени выдерживания при данной температуре. Характер зависимости представлен для стекла Na 70—23 кривыми фиг. 4. Из фиг. 4 видно, что чем выше температура выдерживания, тем больше скорость возрастания интенсивности рассеяния*.

Изменение деполяризации как функции величины $\lg \frac{I}{I\ \text{эфира}}$ показано для ряда температур на фиг. 5. Из фиг. 5 видно, что с возрастанием интенсивности рассеяния деполяризация вначале уменьшается. Следовательно, рассеяние возрастает, в основном, за счет поляризованной компоненты. Резкое возрастание деполяризации, начиная со значений $\lg \frac{I}{I\ \text{эфира}} \approx 2{,}6$ очевидно связано с появлением сильного вторичного рассеяния.

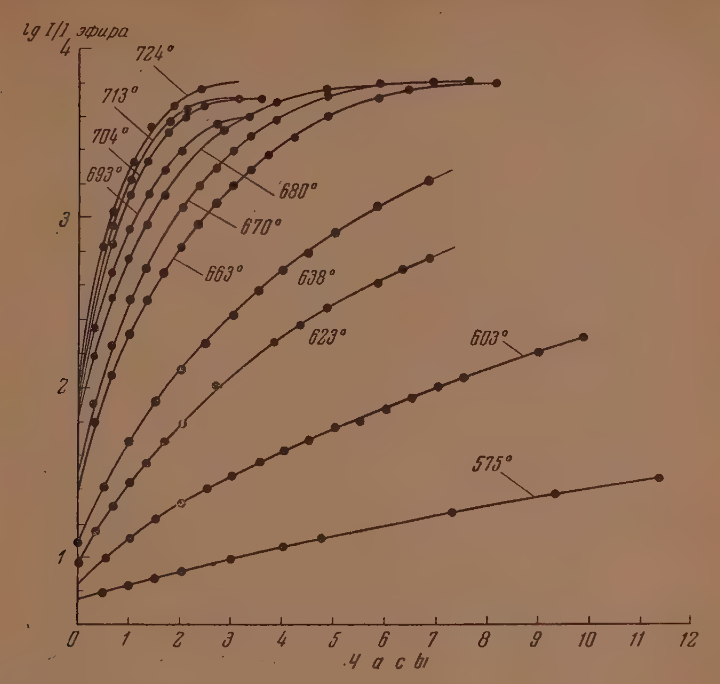
При температурах исчезновения опалесценции количественные измерения делаются затруднительными; образцы из-за малой вязкости оплывают, а с поверхности стекла начинается кристаллизация SiO_2. Тем не менее, изучая направление изменения интенсивности рассеяния, можно оценить температурный интервал, ниже которого в стекле появляется опалесценция и выше которого она исчезает. На фиг. 6 показано направление изменения интенсивности рассеяния для одного и того же образца Na 70—23, выдержанного последовательно при ряде близких между собой температур. Из фиг. 6 видно, что искомый интервал составляет не более 2—3°, и, следовательно, в некотором смысле можно говорить о критической температуре исчезновения опалесценции. Оказалось, что значения крити-

---

* При температурах до 638° интенсивность рассеяния не достигает какого-либо предельного значения. Предел $\lg \frac{I}{I\ \text{эфира}} \approx 3{,}8$, к которому стремится интенсивность рассеяния при температурах $> 663°$, является кажущимся пределом. Этот предел связан с уменьшением интенсивности падающего пучка при его прохождении через сильно рассеивающий образец [14]. В нашем случае при длине образца, равной 15 мм, влияние уменьшения интенсивности падающего пучка на измерения обнаруживалось при значениях $\lg \frac{I}{I\ \text{эфира}} \geqslant 2{,}5$.

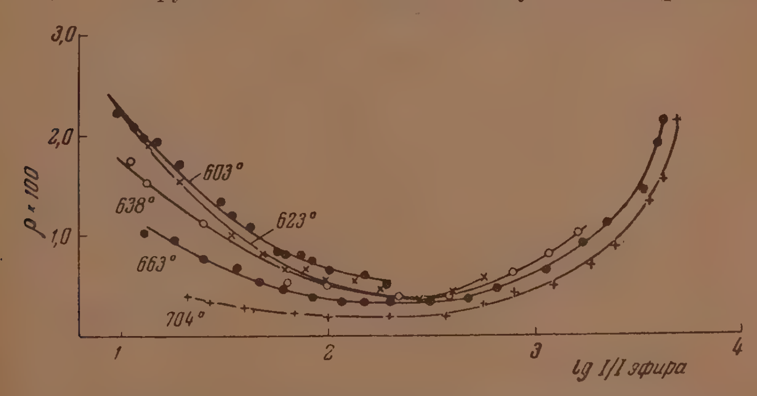
ческой температуры могут различаться не только для стекол разного состава, но и для стекол одного и того же состава, но разных плавок.

В натриевоборосиликатных стеклах, не дающих опалесценции, например Na 60—20, в оптических стеклах (флинты) описанные здесь явления,



Фиг. 4 Зависимость интенсивности рассеяния от времени выдерживания стекла Na 70—23 при различных температурах

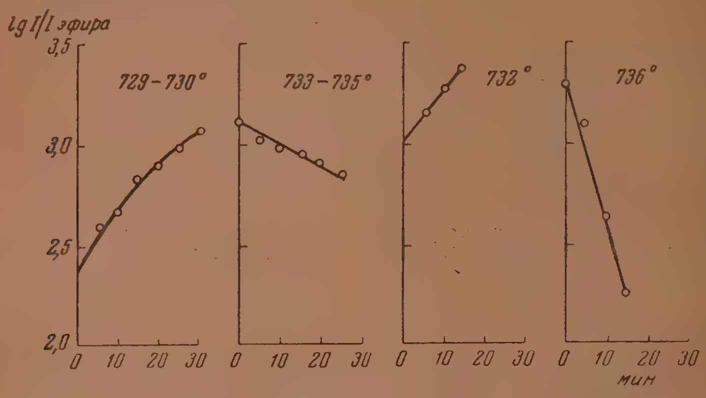
в частности, уменьшение интенсивности рассеяния с температурой в области 20—550°, не обнаруживаются. Это свидетельствует о некоторых особенно-



Фиг. 5. Зависимость деполяризации от интенсивности рассеяния для стекла Na 70—23

стях строения способных опалесцировать стекол. Рассмотрение составов таких стекол показывает, что все они относятся к тем стеклам тройной системы, которые характеризуются способностью образовывать при обра-

ботке растворами кислот пористые продукты выщелачивания [6, 4, 3]. В то же время область составов этих стекол не совпадает с каким-либо определенным фазовым полем тройной диаграммы плавкости, захватывая лишь часть поля кремнезема. Кристаллизационная способность натриевоборосиликатных стекол также никак не связана с границами этой области и описанные выше явления, в частности резкое возрастание опалесценции при температурах от 550 до 700° не могут быть объяснены процессами начальной кристаллизации.



Фиг. 6. Определение температуры исчезновения опалесценции

Границы области опалесцирующих (и способных выщелачиваться) стекол никак не сказываются на плавном изменении с составом плотности показателя преломления, коэффициента теплового расширения и т. п. при температурах ниже 1 000° (см. напр. [12]), а также на положении и величине размытого эндотермического эффекта, наблюдающегося для всех натриевоборосиликатных стекол в температурной области от 400 до 600°. Попытки определить наличие химических соединений в натриевоборосиликатных стеклах методом термического анализа не привели к положительным результатам [13].

Результаты описанного выше исследования указали, прежде всего, на недостаточность принятых объяснений причин релеевского рассеяния в стеклах, как вызванного застывшими флюктуациями плотности или «вмороженными» деформациями или случайными оптическими неоднородностями. Эти результаты установили несомненную связь между интенсивностью релеевского рассеяния и структурой исследованных стекол. Последняя, в свою очередь, оказалась отчетливо зависящей не только от состава стекол, но и от их тепловой обработки или от тепловой предистории образцов. В то же время удалось отметить некоторые вполне общие закономерности, характерные для исследованных стекол всех составов (например существование трех температурных зон изменений интенсивности рассеяния, обратимость этих изменений в первой зоне, необратимость в зоне опалесценции и т. п.), на основании которых, казалось, можно сделать более определенные выводы, относящиеся к структуре исследованных стекол.

Однако и эти исследования не позволили отчетливо ответить на основной вопрос о причинах опалесценции в натриевоборосиликатных стеклах, и, тем более, объяснить аномальные изменения с температурой интенсивности релеевского рассеяния в каждой из упомянутых выше температурных зон. Для ответа на этот вопрос необходимо более глубоко изучить строение опалесцирующих натриевоборосиликатных стекол, чем это можно сделать путем простого сопоставления их различных свойств. Нам казалось целесообразным воспользоваться той несомненной связью между способ-

ностью таких стекол опалесцировать и образовывать при выщелачивании пористые стекла, о которой мы упоминали выше, и привлечь данные по исследованию строения последних как для решения вопроса о природе опалесценции, так и для выяснения сущности процессов, происходящих при тепловой обработке исходных стекол.

ВЫВОДЫ

1. Существующие взгляды на причины опалесценции в натриевоборосиликатных стеклах взаимно противоречивы и необоснованы количественным изучением рассеяния света в этих стеклах.

2. Исследование релеевского рассеяния в натриевоборосиликатных стеклах установило несомненную связь между интенсивностью рассеяния и структурой стекол. Обнаружены три температурные области характерных изменений интенсивности: область уменьшения интенсивности с температурой, область опалесценции и область исчезновения опалесценции.

3. Для интерпретации наблюдаемых закономерностей необходимо более глубокое изучение строения натриевоборосиликатных стекол. При этом целесообразно воспользоваться связью между способностью натриевоборосиликатных стекол опалесцировать и их способностью образовывать при выщелачивании пористые стекла, структура которых может быть изучена несколькими независимыми методами.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
2.IV.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Петрашень и Е. А. Порай-Кошиц, ЖЭТФ 21, 887 (1951).
2. Обзор патентов фирмы Корнинг по стеклу «Vycor». J. Soc. Glass Techn. 23, 352 (1939); Bull. Am. Cer. Soc. 18, 270 (1939); C. 1937, 2, 3062; Glass Ind. 21, 482 (1940).
3. M. E. Nordberg, J. Am. Cer. Soc. 27, 299 (1944).
4. Ѳ. К. Ботвинкин, Легкая промышленность № 3, 20 (1941).
5. Е. А. Порай-Кошиц, ДАН 36, 285 (1942); ЖОХ 12, 196 (1942).
6. И. В. Гребенщиков и О. С. Молчанова, ЖОХ 12, 588 (1942).
7. W. A. Weyl, Ang. Chem. 63, 86 (1951).
8. С. П. Жданов, Диссертация, Л., 1950.
9. С. П. Жданов, ДАН 82, 281 (1952).
10. О. С. Молчанова и В. М. Серебрякова, Труды ГОИ 23, 3 (1953).
11. О. С. Молчанова и Л. А. Пахомова, Труды ГОИ 23, 13 (1953).
12. T. Abe, J. Am. Cer. Soc. 35, 284 (1952).
13. Е. А. Порай-Кошиц, Докторская диссертация, Л., 1953.
14. Д. И. Левин, Диссертация, Л., 1951.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 1

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Л. И. ЗАХАРКИН, Р. Х. ФРЕЙДЛИНА

ПОЛУЧЕНИЕ И КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ СТРОЕНИЯ $CCl_3(CH_2)_nCOOH$ И $CCl_2=CH(CH_2)_nCOOH$

Соединения, содержащие трихлорметильную группу, в настоящее время стали легко доступны благодаря реакции присоединения хлороформа четыреххлористого углерода и бромтрихлорметана к олефинам. По своему строению трихлорметильная группа $\left(R-\overset{\delta+}{C}\begin{smallmatrix}\nearrow Cl\\ \rightarrow Cl\\ \searrow Cl\end{smallmatrix}\right)$ должна быть отнесена к электроноакцепторным заместителям — ориентантам второго рода. В качестве такого ориентанта эта группа представляет интерес, поскольку она не содержит двойных связей и, следовательно, не может находиться в π,π-сопряжении с двойными связями или бензольным кольцом. Исследование ориентирующего действия трихлорметильной группы при электрофильном замещении в ароматическом ядре привело к противоречивым результатам. Так, трихлорметильная группа в бензотрихлориде при нитровании ориентирует в мета-положение, а при хлорировании — в орто- и параположения [1].

Попытка определения ориентирующего влияния трихлорметильной группы на электрофильное присоединение бромистого водорода к 1,1,1-трихлорпропилену показала, что в отсутствие катализаторов реакция не наступает, а в присутствии $AlCl_3$ 1,1,1-трихлорпропилен изомеризуется в 1,1,3-трихлоропропен-1 [2]. Не удается также обнаружить способности трихлорметильной группы в предельных полихлоруглеводородах вступать в реакцию с нуклеофильными реагентами, повидимому из-за экранирования тремя атомами хлора центра нуклеофильной атаки [3]. Таким образом, до настоящего времени отсутствуют прямые экспериментальные данные, на основании которых можно было бы отнести трихлорметильную группу к электроноакцепторным заместителям. В этой связи представляет интерес исследование влияния трихлорметильной группы на другие функциональные группы. В настоящей работе мы описываем синтез ряда карбоновых кислот строения $CCl_3(CH_2)_nCOOH$, а также $CCl_2=CH-(CH_2)_nCOOH$ и приводим константы их диссоциации, определенные с целью установления влияния CCl_3- и $CCl_2=CH$-групп на карбоксильную группу в зависимости от их взаимного удаления по цепи. В ряду карбоновых кислот, содержащих CCl_3-группу, в настоящее время известны лишь трихлоруксусная, γ,γ,γ-трихлормасляная [4] и 7,7,7-трихлоргептановая [5] кислоты. Попытки получить β,β,β-трихлорпропионовую кислоту гидролизом ее этилового эфира не дали результатов [6]. Среди карбоновых кислот с $CCl_2=CH$-группой описаны β,β-дихлоракриловая и γ,γ-дихлорвинилуксусная [7] кислоты. Нами синтезированы кислоты $CCl_3(CH_2)_nCOOH$, где $n=2-6$ и $CCl_2=CH-(CH_2)_nCOOH$, где $n=1-6$.

δ,δ,δ-Трихлорвалериановая кислота получена по схеме:

$$CCl_3(CH_2)_4Cl \rightarrow CCl_3(CH_2)_4OCOCH_3 \rightarrow CCl_3(CH_2)_4OH \rightarrow CCl_3(CH_2)_3COOH.$$

Окисление трихлорамилового спирта проводилось хромовым ангидридом в ледяной уксусной кислоте. При этом, наряду с δ,δ,δ-трихлорвалериановой кислотой, образовывался δ,δ,δ-трихлорвалериановый альдегид и трихлорамиловый эфир трихлорвалериановой кислоты. 6,6,6-Трихлоргексановая и 8,8,8-трихлороктановая кислоты получены по схеме:

$$CCl_3(CH_2)_nCl \rightarrow CCl_3(CH_2)_nCN \rightarrow CCl_3(CH_2)_nCOOH,$$

где $n = 4,6$,

1,1,1-Трихлор-7-цнангептан при гидролизе концентрированной серной кислотой с почти количественным выходом дает пробковую кислоту. 5,5-Дихлорпентен-4-овая, 7,7-дихлоргептен-6-овая и 9,9-дихлорнонен-8-овая кислоты получались по схеме:

$$CCl_2 = CH(CH_2)_nCl + CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{C_2H_5ONa} CCl_2 =$$
$$= CH-(CH_2)_nCH(COOC_2H_5)_2 \rightarrow CCl_2 = CH-(CH_2)_{n+1}COOH,$$

где $n = 1, 3, 5$.

Попытка получить 5,5-дихлорпентен-4-овую кислоту окислением 1,1-дихлор-5-оксипентена-1 не дала желаемого результата из-за действия окислителя на $CCl_2 = CH$-группу. 6,6-Дихлоргексен-5-овая и 8,8 дихлороктен-7-овая кислоты получены по схеме:

$$CCl_2 = CH-(CH_2)_nCl \rightarrow CCl_2 = CH-(CH_2)_nCN \rightarrow$$
$$\rightarrow CCl_2 = CH-(CH_2)_nCOOH,$$

где $n = 3,5$.

Все полученные кислоты с CCl_3-группой являются низкоплавкими кристаллическими веществами, кислоты с $CCl_2 = CH$-группой — жидкости. Из-за нерастворимости в воде высших членов ряда константы диссоциации определялись в 50 вес. % метанола для всех кислот и в воде для первых двух членов обоих рядов. Полученные результаты сведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Константы диссоциации в 50 вес. % метанола при 25°

n	2	3	4	5	6	7
$CCl_3(CH_2)_nCOOH$	$4{,}6\cdot10^{-6}$	$1{,}5\cdot10^{-6}$	$1{,}25\cdot10^{-6}$	$9{,}55\cdot10^{-7}$	$8{,}95\cdot10^{-7}$	
$CCl_2{=}CH{-}(CH_2)_{n-1}COOH$	$5{,}95\cdot10^{-6}$	$1{,}45\cdot10^{-6}$	$9{,}25\cdot10^{-7}$	$8{,}75\cdot10^{-7}$	$7{,}75\cdot10^{-7}$	$6{,}3\cdot10^{-7}$

Таблица 2

Константы диссоциации в воде при 20°

$CCl_3CH_2CH_2COOH$	$6{,}2\pm0{,}1\cdot10^{-5}$	$CCl_2{=}CH{-}CH_2{-}COOH$	$9{,}1\pm0{,}1\cdot10^{-5}$
$CCl_3CH_2CH_2CH_2COOH$	$3{,}0\pm0{,}1\cdot10^{-5}$	$CCl_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$	$2{,}7\pm0{,}1\cdot10^{-5}$

Для сравнения можно привести константы диссоциации масляной и валериановой кислот при 18°, равные $1{,}53\cdot10^{-5}$ и $1{,}51\cdot10^{-5}$, соответственно [8], γ-хлормасляной и δ-хлорвалериановой кислот при 25°, равные

$3 \cdot 10^{-5}$ и $2{,}04 \cdot 10^{-5}$, соответственно [9], γ, γ, γ-трифтормасляной и δ, δ, δ-трифторвалериановой кислот при 25°, равные $6{,}98 \cdot 10^{-5}$ и $3{,}2 \cdot 10^{-5}$, соответственно [10,11]. Индуктивный эффект CCl_3-группы вызывает вполне определенное увеличение кислотности по сравнению с незамещенными кислотами даже в δ,δ,δ-трихлорвалериановой кислоте, где CCl_3- и COOH-группы разделены тремя метиленовыми группами. Увеличение количества атомов хлора с одного до трех также приводит к заметному увеличению константы диссоциации в случае масляной и валериановой кислот. Различие во влиянии трифторметильной и трихлорметильной групп с увеличением числа метиленовых групп уменьшается и для валериановой кислоты становится уже незначительным. Константы диссоциации сильно изменяются при переходе от C_4 к C_5 кислотам, а затем изменяются очень мало. Интересно отметить, что γ,γ-дихлорвинилуксусная кислота имеет константу диссоциации большую, чем γ,γ,γ-трихлормасляная кислота, т. е. два атома хлора в первой кислоте оказывают более сильное влияние, чем три атома хлора во второй, а в последующих кислотах отношения становятся обратными. Повидимому, это связано с тем, что в γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоте $CCl_2{=}CH$- и COOH-группы разделены лишь одной CH_2-группой. На ходе констант диссоциации изученных кислот не проявляется влияние четности или нечетности числа метиленовых групп, разделяющих обе функциональные группы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Константы диссоциации вычислялись на основании измерения pH частично нейтрализованных растворов кислот. Коэффициент активности принимался равным единице. Измерения pH производились на потенциометре ЛП-4 стеклянным и каломельным электродами. Кислоты с дихлорвинильной группой перед определениями перегонялись в вакууме в токе азота.

γ,γ,γ-Трихлормасляная кислота получена гидролизом соответствующего нитрила [4] смесью уксусной и соляной кислот; т. кип. 102—103° (2,5 мм); т. пл. 55°. Литературные данные: т. пл. 55° [4]. Анилид γ,γ,γ-трихлормасляной кислоты имеет т. пл. 159—160° (из бензола — лигроина).

Найдено %: N 5,11; 5,19

$C_{10}H_{10}Cl_3NO$. Вычислено %: N 5,25

1,1,1-Трихлор-5-ацетоксипентан. Раствор 42 г 1,1,1,5-тетрахлорпентана, 25 г ацетата калия и 1 г иодистого калия в 80 мл ледяной уксусной кислоты нагревался с обратным холодильником в течение 18 час. После охлаждения добавлялась вода, выделившееся масло экстрагировалось хлороформом. Хлороформенный раствор промывался раствором соды и сушился сернокислым натрием. После удаления растворителя остаток перегонялся в вакууме. Получено 37,4 г (80% от теорет.) 1,1,1-трихлор-5-ацетоксипентана с т. кип. 99—100° (3,5 мм); n_D^{20} 1,4700; d_4^{20} 1,2859; найдено *MR* 50,66; вычислено *MR* 50,78.

Найдено %: C 35,62; 35,77; H 4,93; 4,91

$C_7H_{11}Cl_3O_2$. Вычислено %: C 35,97; H 4,71

1,1,1-Трихлор-5-оксипентан. Раствор 70,5 г трихлорацетоксипентана в 60 мл метанола, содержащего 1 мл концентрированной HCl, оставлялся стоять на сутки. Затем избыток метанола и метилацетат отгонялись на водяной бане. Остаток снова растворялся в 60 мл метанола, содержащего 1 мл концентрированной соляной кислоты, и раствор нагревался с обратным холодильником в течение 3 час. После удаления метанола остаток перегоняли в вакууме. Получено 57 г (99% от теорет.) 1,1,1-трихлор-

5-оксипентана с т. кип. 112—113° (10 мм); n_D^{20} 1,4897; d_4^{20} 1,3431; найдено *MR* 41,20; вычислено *MR* 41,41.

Найдено %: C 31,07; 31,31; H 4,84; 4,90
$C_5H_9Cl_3O$. Вычислено %: C 31,38; H 4,70

δ,δ,δ-Трихлорвалериановая кислота. К раствору 19 г трихлорпентанола в 50 мл ледяной уксусной кислоты при охлаждении и перемешивании постепенно прибавлялось 7 г хромового ангидрида, и смесь оставлялась стоять в течение 4 час. при комнатной температуре. После этого добавлялась вода и выделившееся масло экстрагировалось хлороформом. Хлороформенный экстракт промывался раствором соды и сушился сернокислым натрием. При подкислении содового раствора выпадала δ,δ,δ-трихлорвалериановая кислота, которая собиралась на фильтре и промывалась водой. Получено 4,5 г кислоты с т. пл. 65—66° (из петролейного эфира).

Найдено %: C 29,36; 29,27; H 3,48; 3,65
$C_5H_7Cl_3O_2$. Вычислено %: C 29,19; H 3,40

Анилид δ,δ,δ-трихлорвалериановой кислоты имеет т. пл. 117—118° (из бензола — лигроина).

Найдено %: N 4,99; 4,85
$C_{11}H_{12}Cl_3NO$. Вычислено %: N 4,99

Из хлороформенного раствора при перегонке в вакууме выделены две фракции: фр. I с т. кип. 103—104° (8 мм); 3,2 г и фр. II с т. кип. 164—165° (1,5 мм); 7,1 г. Фракция I является δ,δ,δ-трихлорвалериановым альдегидом с n_D^{20} 1,4890; d_4^{20} 1,3662; найдено *MR* 40,06; вычислено *MR* 39,91.

Найдено %: C 31,51; 31,50; H 3,91; 3,85
$C_5H_7Cl_3O$. Вычислено %: C 31,66; H 3,70

Динитрофенилгидразон имеет т. пл. 133—134°.

Найдено %: Cl 28,80; 28,77
$C_{11}H_{11}Cl_3N_4O_4$. Вычислено %: Cl 28,82

Фракция II является трихлорамиловым эфиром трихлорвалериановой кислоты с n_D^{20} 1,500; d_4^{20} 1,4060; найдено *MR* 79,34; вычислено *MR* 79,24.

Найдено %: C 44,19; 44,21; H 5,01; 5,20
$C_{10}H_{14}Cl_6O_2$. Вычислено %: C 44,03; H 5,13

6,6,6-Трихлоргексановая кислота. Раствор 20 г 1,1,1-трихлор-5-цианпентана в смеси уксусной и соляной кислот (80 мл ледяной уксусной кислоты, 30 мл концентрированной соляной кислоты и 20 мл воды) нагревался с обратным холодильником в течение 8 час. Затем часть уксусной кислоты отгонялась в вакууме, к остатку добавлялась вода и выделившееся масло экстрагировалось хлороформом. Получено 18,1 г (82% от теорет.) 6, 6, 6-трихлоркапроновой кислоты с т. кип. 114—115° (1 мм); т. пл. 50—51° (из петролейного эфира).

Найдено %: C 33,03; 32,90; H 4,04; 4,08
$C_6H_9Cl_3O_2$. Вычислено %: C 32,80; H 4,10

Анилид трихлоркапроновой кислоты имеет т. пл. 109—110°.

Найдено %: N 4,96; 4,84
$C_{12}H_{14}Cl_3NO$. Вычислено %: N 4,75

7,7,7-Трихлоргептановая кислота получена, как описано ранее [5]. Анилид трихлоргептановой кислоты имеет т. пл. 98—99°

Найдено %: N 4,58; 4,58
$C_{13}H_{16}Cl_3NO$. Вычислено %: N 4,54

1,1,1-Трихлор-7-циангептан. Смесь 90 г 1,1,1,7-тетрахлоргептана, 30 г цианистого натрия в 60 мл воды и 250 мл спирта нагревалась при перемешивании в течение 12 час. Спирт отгонялся на водяной бане, к остатку добавлялась вода и масло экстрагировалось хлороформом. Хлороформенный раствор промывался водой и сушился хлористым кальцием. Получено 62 г (72,5% от теорет.) 1,1,1-трихлор-7-циангептана с т. кип. 123—125° (2,5 мм); n_D^{20} 1,4787; d_4^{20} 1,2097; найдено *MR* 53,53; вычислено *MR* 53,56.

Найдено %: N 6,18; 6,28
$C_8H_{12}Cl_3N$. Вычислено %: N 6,12

Гидролиз 1,1,1-трихлор-7-циангептана. 15 г 1,1,1-трихлор-7-циангептана растворялись в 30 мл концентрированной серной кислоты и нагревались при перемешивании на кипящей водяной бане в течение часа. Добавлялось 30 мл воды и раствор кипятился с обратным холодильником в течение 30 мин. При охлаждении выпадали пробковая кислота, которая промывалась на фильтре холодной водой. Получено 10,7 г кислоты (94% от теорет.) с т. пл. 139—140°.

8,8,8-Трихлороктановая кислота. Раствор 23 г 1,1,1-трихлор-7-циангептана в смеси 80 мл ледяной уксусной кислоты, 30 мл концентрированной соляной кислоты и 20 мл воды нагревался с обратным холодильником в течение 10 час. После обычной обработки получено 19,6 г (79% от теорет.) 8,8,8-трихлороктановой кислоты с т. кип. 139—140° (1,0 мм); т. пл. 38—39° (из петролейного эфира).

Найдено %: C 38,94; 39,02; H 5,37: 5,20
$C_8H_{13}O_2Cl_3$. Вычислено %: C 38,82; H 5,25

Анилид трихлороктановой кислоты имеет т. пл. 108—109°.

Найдено %: N 4,22; 4,33
$C_{14}H_{18}Cl_3NO$. Вычислено %: N 4,34

γ,γ-Дихлорвинилуксусная кислота получена, как описано ранее [7]. Анилид γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоты имеет т. пл. 82—83°.

Найдено %: N 6,15; 6,18
$C_{10}H_9Cl_2NO$. Вычислено %: N 6,08

1,1-Дихлор-5-ацетоксипентен-1. Раствор 65 г 1,1,5-трихлорпентена-1 [4], 45 г уксуснокислого калия и 1,5 г иодистого калия в 150 мл ледяной уксусной кислоты нагревался с обратным холодильником в течение 16 час. После охлаждения добавлялась вода и масло экстрагировалось хлороформом. Хлороформенный раствор промывался раствором соды и сушился сернокислым натрием. Получено 62,1 г (84% от теорет.) 1,1-дихлор-5-ацетоксипентена-1 с т. кип. 58° (1,5 мм); n_D^{20} 1,4690; d_4^{20} 1,2095; найдено *MR* 45,35; вычислено *MR* 45,54.

Найдено %: C 42,83; 42.87; H 5,18; 5,42
$C_7H_{10}Cl_2O_2$. Вычислено %: C 42,69; H 5,08

1,1-Дихлор-5-оксипентен-1. Раствор 53 г дихлорацетоксипентена и 1 мл концентрированной соляной кислоты в 80 мл метанола нагревался с обратным холодильником в течение 6 час., затем метанол и метилацетат отгонялись на водяной бане, к остатку добавлялись 1 мл кон-

центрированной соляной кислоты и 60 мл метанола и раствор нагревали еще 3 часа. Получено 38 г (93% от теорет.) 1, 1-дихлор-5-оксипентена-1 с т. кип. 59—60° (2,5 мм); n_D^{20} 1,4923; d_4^{20} 1,2452; найдено *MR* 36,14; вычислено *MR* 36,18.

Найдено %: C 38,91; 38,95; H 5,22; 5,19
$C_5H_8Cl_2O$. Вычисслено %: C 38,75; H 5,16

5,5-Дихлорпентен-4-овая кислота. Раствор 23,5 г диэтилового эфира дихлорпропенилмалоновой кислоты в смеси 70 мл ледяной уксусной кислоты, 25 мл концентрированной соляной кислоты и 25 мл воды кипятился с обратным холодильником в течение 8 час. После охлаждения добавлялась вода и масло экстрагировалось хлороформом. Хлороформ отгонялся на водяной бане, остаток нагревался до 170—180° в течение получаса до прекращения выделения углекислого газа и после охлаждения растворялся в разбавленном растворе едкого кали. Щелочной раствор экстрагировался эфиром, а затем подкислялся соляной кислотой. Выделившееся масло экстрагировалось хлороформом. Хлороформенный раствор промывался водой и сушился хлористым кальцием. После удаления хлороформа остаток перегонялся в вакууме в токе азота. Получено 10,6 г (72% от теорет.) 5,5-дихлорпентен-4-овой кислоты с т. кип. 93—94° (1 мм); n_D^{20} 1,4898; d_4^{20} 1,3546; найдено *MR* 36,06; вычислено *MR* 36,09.

Найдено %: C 35,61; 35,64; H 3,56; 3,59
$C_5H_6Cl_2O_2$. Вычислено %: C 35,52 H 3,55

Анилид дихлорпентеновой кислоты имеет т. пл. 72—73° (из бензола — лигроина).

Найдено %: N 5,60; 5,50
$C_{11}H_{11}Cl_2NO$. Вычислено %: N 5,73

6,6-Дихлоргексен-5-овая кислота получена с 92%-ным выходом омылением соответствующего нитрила [6] смесью уксусной и соляной кислот; т. кип. 139—140° (8 мм); n_D^{20}1,4895; d_4^{20}1,2967; найдено *MR* 40,77; вычислено *MR* 40,71.

Найдено %: C 39,17; 39,10; H 4,29; 4,34
$C_3H_8Cl_2O_2$. Вычислено %: C 39,32; H 4,37

Анилид дихлоргексеновой кислоты имеет т. пл. 63—64° (из бензола — лигроина).

Найдено %: N 5,60; 5,45
$C_{12}H_{13}Cl_2NO$. Вычислено %: N 5,42

Диэтиловый эфир 5,5-дихлорпентен-4-малоновой кислоты. 37 г 1,1,5-трихлорпентена-1 нагревались в течение 10 час. с натрмалоновым эфиром, полученным из 35 г малонового эфира и 4,7 г натрия в 60 мл абсолютного спирта. После охлаждения добавлялась вода и выделившееся масло экстрагировалось хлороформом. Получено 37,2 г (60% от теорет.) диэтилового эфира 5, 5-дихлорпентен-4-малоновой кислоты с т. кип. 122—123° (1,5 мм); n_D^{20} 1,4650; d_4^{20} 1,1693; найдено *MR* 70,22; вычислено *MR* 70,19.

Найдено %: C 48,75; 48,60; H 6,04; 6,04
$C_{12}H_{18}Cl_2O_4$. Вычислено %: C 48,50; H 6,06

7,7-Дихлоргептен-6-овая кислота получена с 90%-ным выходом омылением диэтилового эфира дихлорпентенмалоновой кислоты смесью уксусной и соляной кислот, аналогично получению дихлорпентеновой

кислоты; т. кип. 120—121° (1 мм); n_D^{20} 1,4872; d_4^{20} 1,2479; найдено *MR* 45,41; вычислено *MR* 45,33.

Найдено %: C 42,71; 42,62; H 5,02; 4,92
$C_7H_{10}Cl_2O_2$. Вычислено %: C 42,64; H 5,07

Анилид дихлоргептеновой кислоты имеет т. пл. 68—69° (из бензола — лигроина).

Найдено %: N 5,19; 5,22
$C_{14}H_{15}Cl_2NO$. Вычислено %: N 5,14

1,1-Дихлор-7-циангептен-1. 30 г 1,1,7-трихлоргептена-1 при нагревании с 11 г цианистого натрия в 70 мл спирта и 20 мл воды в течение 12 час. дают 21,1 г (73% от теорет.) 1, 1-дихлор-7-циангептена-1 с т. кип. 99—100° (1,5 мм); n_D^{20} 1,4840; d_4^{20} 1,1410; найдено *MR* 48,04; вычислено *MR* 48,23.

Найдено %: N 7,14; 7,12
$C_8H_{11}Cl_2N$. Вычислено %: N 7,29

8,8-Дихлороктен-7-овая кислота получена с 80%-ным выходом омылением 1, 1-дихлор-7-циангептена-1 смесью уксусной и соляной кислот; т. кип. 128—129° (1 мм); n_D^{20} 1,4859; d_4^{20} 1,2120 ;найдено *MR* 49,97; вычислено *MR* 50,04.

Найдено %: C 45,66; 45,74; H 5,85; 5,90
$C_8H_{12}Cl_2O_2$. Вычислено %: C 45,52; H 5,68

Анилид дихлороктеновой кислоты имеет т. пл. 62—63° (из бензола — лигроина).

Найдено %: N 4,97; 5,01
$C_{14}H_{17}Cl_2NO$. Вычислено %: N 4,89

Диэтиловый эфир 7,7-дихлоргептен-6-малоновой кислоты. 40 г 1,1,7-трихлоргептена-1 нагревались в течение 10 час. с натрмалоновым эфиром, полученным из 35 г малонового эфира и 4,6 г натрия в 70 мл абсолютного спирта. Получено 41,1 (65% от теорет.) диэтилового эфира 7,7-дихлоргептен-6-малоновой кислоты с т. кип. 142—143° (1 мм); n_D^{20} 1,4663; d_4^{20} 1,1341; найдено *MR* 79,41; вычислено *MR* 79,43.

Найдено %: C 51,44; 51,40; H 6,63; 6,59
$C_{14}H_{22}Cl_2O_4$. Вычислено %: C 51,69; H 6,76

9, 9-Дихлорнонен-8-овая кислота получена с выходом в 82% омылением диэтилового эфира дихлоргептенмалоновой кислоты смесью уксусной и соляной кислот, аналогично получению дихлорпентеновой кислоты; т. кип. 132—133° (1 мм); n_D^{20} 1,4848; d_4^{20} 1,1806; найдено *MR* 54,60; вычислено *MR* 54,68.

Найдено %: C 47,91; 47,89; H 6,23; 6,17
$C_9H_{14}Cl_2O_2$. Вычислено %: C 48,00; H 6,22

Анилид дихлорноненовой кислоты имеет т. пл. 54—55° (из бензола—лигроина).

Найдено %: N 4,77; 4,63
$C_{15}H_{19}Cl_2NO$. Вычислено %: N 4,66

ВЫВОДЫ

1. Получены кислоты $CCl_3(CH_2)_nCOOH$, где $n = 2—6$, и кислоты $CCl_2 = CH—(CH_2)_nCOOH$, где $n = 1—6$, и измерены потенциометрически их константы диссоциации.

2. Найдено, что CCl_3-группа и $CCl_2 = CH$-группа оказывают за-

метное влияние на константу диссоциации кислот, монотонно падающих по мере удаления этих групп по цепи от карбоксила.

3. Найдено, что γ,γ-дихлорвинилуксусная кислота имеет константу диссоциации большую, чем γ,γ,γ-трихлормасляная кислота, а в последующих кислотах обоих рядов отношение обратное.

4. Найдено, что в высших ω,ω,ω-тригалоид карбоновых кислотах CCl_3- и CF_3-группы оказывают примерно одинаковое влияние на константу диссоциации.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
31.III.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. W. M. Latimer, C. W. Porter, J. Am. Chem. Soc. 52, 206 (1930).
2. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. И. Фирстов, ДАН 78, 717 (1951); Изв. АН СССР, ОХН 1951, 503.
3. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, ДАН 96, 87(1954).
4. H. A. Bruson, W. Niederhauser, T. Riener, W. F. Hester, J. Am. Chem. Soc. 67, 601 (1945).
5. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 1, 34.
6. F. Brown, W. K. Musgrave, J. Chem. Soc. 1953, 2087.
7. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, В. Н. Кост, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 4, 604.
8. E. Larson B. Adell, Z. Phys. Chem. 156, 352 (1931).
9. D. M. Lichty, Ann. 219, 369 (1901).
10. A. L. Henne, Ch. J. Fox, J. Am. Chem. Soc. 75, 2323 (1951).
11. A. L. Henne, Ch. J. Fox, J. Am. Chem. Soc. 75, 5750 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 1

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, В. А. САЗОНОВА, Г. С. ЛИБЕРМАН, Л. И. ЕМЕЛЬЯНОВА

О РЕАКЦИЯХ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С БОРОФТОРИДАМИ КАЛИЯ И ТРИЭТИЛОКСОНИЯ

Обычно для синтеза полных борорганических соединений используется реакция магнийорганических соединений с эфирами борной кислоты или галоидными производными бора. Из галогенидов бора чаще применяют трехфтористый бор (в виде его эфирата). Известно, что неорганические и органические производные бора склонны к образованию комплексов. В последнее время Виттиг с сотрудниками [1] показали, что в эфирном растворе трифенилбор присоединяет фениллитий

$$(C_6H_5)_3B + C_6H_5Li \rightarrow LiB(C_6H_5)_4.$$

Тетрафенилборлитий можно получить и при действии BF_3 на C_6H_5Li. Для анализа вещества авторами использована реакция тетрафенилборлития с сулемой, протекающая количественно с образованием C_6H_5HgCl, HCl, H_3BO_3 и $LiCl$. При добавлении к водному раствору $LiB(C_6H_5)_4$ соли K^+ образуется не растворимый в воде тетрафенилборкалий

$$LiB(C_6H_5)_4 + K^+ \rightarrow KB(C_6H_5)_4 + Li^+$$

При действии на тетрафенилборлитий хлорной меди (в эквимолекулярных количествах) происходит разложение соли с образованием дифенила и трифенилбора. В случае применения большого избытка тетрафенилборлития получается тетрафенилбормедь. Реакция проводится в эфирном растворе в течение недели. Соединения типа $MeBR_4$ еще мало изучены и главным образом на примере фенильного производного.

В настоящей работе предлагается более простой и удобный путь синтеза для триметилбора и некоторых тетраарилборных солей. Оказалось, что тетрафенилборкалий легко получается в эфире при действии бромистого фенилмагния на борофторид калия

$$4C_6H_5MgBr + KBF_4 \rightarrow KB(C_6H_5)_4 + 4MgBrF.$$

Несколько труднее протекает реакция с бромистым *p*-толилмагнием.

Тетра-(*p*-толил)боркалий по сравнению с $KB(C_6H_5)_4$ значительно менее растворим в органических растворителях — ацетоне, хлороформе, пиридине. Как тетрафенилборкалий, так и тетратолилборкалий — соединения, термически очень устойчивые. Так, они не разлагаются даже при нагревании до 300—350°. Разложение их сулемой (в ацетоне) с отщеплением арилов в виде соответствующего ртутноорганического соединения подтвердило наличие в полученных веществах четырех арильных групп.

Тетрафенилборкалий в растворе пиридина реагирует с медьацетоуксусным эфиром (при нагревании в течение нескольких минут), давая пиридинат тетрафенилбормеди с одновалентным атомом меди.

$CuB(C_6H_5)_4 \cdot 4C_5H_5N$ — светложелтый порошок, из которого при осторожном подкислении выделяется тетрафенилбормедь — мало устойчивое бесцветное вещество.

Пиридинат тетрафенилбормеди сравнительно устойчив, при хранении в течение нескольких дней не проявляет заметных признаков разложения.

В аналогичных условиях (при действии медьацетоуксусного эфира в пиридине на тетратолилборкалий) нами получен пиридинат тетратолилбормеди, который резко отличается от предыдущего своей неустойчивостью. Тетратолилбормедь кристаллизуется с тремя молекулами пиридина; соединение мало устойчиво, через несколько часов после его получения появляется запах пиридина, вещество темнеет. Тетратолилбормедь без пиридина в вышеописанных условиях не удалось получить. При попытке отщепить пиридин разбавленной H_2SO_4 были выделены дитолил и металлическая медь.

Тетратолилборкалий реагирует с бромом с образованием преимущественно дитолила, что указывает на радикальный характер реакции, так как в случае ионного механизма следовало ожидать образования *p*-бромтолуола. Возможность радикального типа распада соединений $MeBR_4$ показана Разуваевым и Брилкиной [2]. Так, при 70—80-часовом встряхивании $KB(C_6H_5)_4$ со ртутью в хлороформе образовалась дифенилртуть.

Далеко не все магнийорганические соединения дают с борофторидом калия устойчивые вещества типа KBR_4. Так, с иодистым метилмагнием и бромистым *p*-анизилмагнием борофторид калия дает триметилбор и три-(*p*-анизил)бор. Можно, однако, предполагать, что в качестве промежуточных соединений и здесь образуются вещества типа KBR_4, но они неустойчивы и разлагаются. Реакция иодистого метилмагния с борофторидом калия была нами проведена в атмосфере азота, в эфире с последующим разложением реакционного комплекса водой. При этом выделялся триметилбор, который идентифицирован в виде аммиаката. Непосредственно при взаимодействии CH_3MgJ с KBF_4, до прибавления воды, триметилбор не выделяется—факт, говорящий в пользу промежуточного $KB(CH_3)_4$, разрушаемого водой с образованием $(CH_3)_3B$.

В литературе имеются указания на получение тетраалкилборных солей. Шлезингер и Браун [3] провели реакцию между этиллитием и триметилбором. Авторы считают, что получили $Li[B(CH_3)_3C_2H_5]$, которое устойчиво по отношению к сухому воздуху, но в воде разлагается с выделением газа. Несколько позднее описан тетраметилборлитий [4]. Реакция иодистого метилмагния с борофторидом калия удобна для препаративного метода получения триметилбора, так как не требует работы с трехфтористым бором.

Интересно, что аналогично борофториду калия с бромистым фенилмагнием взаимодействует борофторид триэтилоксония:

$$(C_2H_5)_3O^+BF_4 + 4C_6H_5MgBr \rightarrow (C_2H_5)_3O^+B(C_6H_5)_4 + 4MgBrF.$$

Реакция протекает с выходом в 30% оксониевой соли, если эфирный раствор магнийорганического соединения прибавлять к борофториду триэтилоксония. Тетрафенилбортриэтилоксоний можно получить с хорошим выходом и из $KB(C_6H_5)_4$ и $(C_2H_5)_3O^+BF_4$

$$KB(C_6H_5)_4 + (C_2H_5)_3O^+BF_4 \rightarrow (C_2H_5)_3O^+B(C_6H_5)_4 + KBF_4.$$

Тетрафенилбортриэтилоксоний устойчив на воздухе, не растворим в воде, растворим в нитробензоле; плавится при 115—116°; как и другие оксониевые соли, является алкилирующим средством; так, при взаимодействии с пикриновой кислотой образуется этилпикрат.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрафенилборкалий

К 4 г KBF_4 прибавлено 80 мл эфирного раствора C_6H_5MgBr с концентрацией 0,27 г в 1 мл. Через несколько минут началась реакция с разогрева-

нием. При хорошем перемешивании реакция заканчивается через 2—3 часа. Смесь вылита в раствор NH_4Cl, при этом выделился осадок, не растворимый ни в воде, ни в эфире. Осадок отфильтрован, промыт несколько раз водой и эфиром, растворен в ацетоне. К профильтрованному от непрореагировавшего KBF_4 ацетоновому раствору добавлена вода. Выпавший осадок отфильтрован. промыт водой и эфиром. Получено 8 г (70% от теорет.) тетрафенилборкалия.

Анализ на калий произведен следующим образом: к навеске вещества прибавлено 25 мл 0,1 *N* HCl и эфир (в отсутствие эфира растворение происходит очень медленно). После растворения осадка избыток HCl оттитрован щелочью.

Найдено %: C 80,34; 80,51; H 5,64; 5,74; K 11,10
$C_{24}H_{20}BK$. Вычислено %: C 80,44; H 5,60; K 10,91

Вещество растворимо в холодном ацетоне, пиридине; менее растворимо в горячем ацетоне, пиридине.

Тетра-(*p*-толил)боркалий

К бромистому *p*-толилмагнию, полученному из 8 г *p*-бромтолуола, 1,1 г магния в 50 мл эфира добавлено 1,44 г борофторида калия. Реакционная смесь нагрета в течение 3 час. на водяной бане при постоянном энергичном перемешивании, после чего вылита в раствор NH_4Cl. На границе водного и эфирного слоев образовался осадок. Эфирный слой вместе с осадком отделен и несколько раз промыт водой. Осадок отфильтрован, промыт эфиром и высушен. Получено 1,87 г неочищенного вещества. Для очистки тетратолилборкалий растворен в ацетоне, мутный раствор профильтрован и добавлена вода. Выпавший осадок отфильтрован, промыт водой и эфиром. Выход 32% от теорет., считая на взятый в реакцию KBF_4.

Найдено %: C 81,33; 81,39; H 7,26; 7,21; K 9,48
$C_{28}H_{28}BK$. Вычислено %: C 81,16; H 6,81; K 9,41

Можно проводить очистку тетратолилборкалия, добавляя к ацетоновому раствору вместо воды циклогексан. Тетратолилборкалий не растворяется в воде и мало растворим в органических растворителях.

Тетрафенилбормедь

1) К 0,25 г тетрафенилборкалия в 10 мл пиридина добавлено 0,11 г медьацетоуксусного эфира. Зеленый раствор осторожно в течение нескольких минут нагревался на водяной бане до тех пор, пока цвет раствора не изменился от зеленого до темнокоричневого. По охлаждении к раствору добавлена вода. Выпавший осадок отфильтрован, промыт водным (1:1) пиридином и водой. Получено 0,23 г (96% от теорет.) желтого пиридината тетрафенилбормеди.

Найдено %: C 75,63; H 5,86; N 8,04; 7,83
$C_{44}H_{40}N_4BCu$. Вычислено %: C 75,68; H 5,77; N 8,04;

2) К водной суспензии 0,22 г $CuB(C_6H_5)_4 \cdot 4C_5H_5N$ добавлена разбавленная H_2SO_4 и осадок тщательно перемешан, при этом он из желтого превратился в белый. Тетрафенилбормедь отфильтрована, промыта водой. Выход количественный; температура разложения 72—73°. На воздухе вещество довольно быстро темнеет и появляется запах дифенила.

Найдено %: C 75,18; H 5,68
$C_{24}H_{20}BCu$. Вычислено %: C 75,29; H 5,27

Тетра-(*p*-толил)бормедь

К 0,2 г тетратолилборкалия в 15 мл пиридина добавлено 0,1 г медьацетоуксусного эфира. Смесь осторожно в течение нескольких минут при постоянном встряхивании нагревалась до тех пор, пока раствор не стал прозрачным, а цвет изменился от зеленого до темнокоричневого. По охлаждении к раствору добавлена вода. Выпавший осадок отфильтрован, промыт водным (1:1) пиридином, водой и низкокипящим петролейным эфиром. Получено 0,12 г (67% от теорет.) $CuB(C_6H_4CH_3)_4 \cdot 3C_5H_5N$.

Найдено %:	C 76,39; 76,48;	H 6,26; 6,36;	N 6,15
$C_{43}H_{43}N_3BCu$. Вычислено %:	C 76,38;	H 6,41;	N 6,22

Вещество разлагается при хранении. Без пиридина тетратолилбормедь выделить не удается (в условиях предыдущего опыта); получаются дитолил и металлическая медь.

Разложение тетрафенилборкалия сулемой

0,1224 г $KB(C_6H_5)_4$ растворено в ацетоне, добавлено немного воды и затем ацетоновый раствор 0,5 г $HgCl_2$. Тотчас выпал осадок хлористой фенилртути. Для полного разрушения борорганического соединения смесь нагрета на водяной бане и отогнан ацетон. Хлористая фенилртуть отфильтрована и промыта водой. Получено 0,41 г (95% от теоретического) C_6H_5HgCl с т. пл. 252°. Смешанная проба с заведомой хлористой фенилртутью плавится при той же температуре.

Разложение тетратолилборкалия сулемой

К 0,1108 г тетратолилборкалия, растворенного в ацетоне, прилит ацетоновый раствор 0,4 г (38% избыток) сулемы, к смеси добавлено несколько капель воды. Затем ацетон медленно отогнан. После того как в колбе осталась приблизительно четвертая часть растворителя, прямой холодильник заменен обратным и раствор нагрет полчаса на водяной бане. По охлаждении к смеси добавлена вода. Выпавшая хлористая *p*-толилртуть отфильтрована, промыта водой и высушена. Получено 0,3166 г (94% от теорет.) хлористой *p*-толилртути. Вещество перекристаллизовано из бензола; т. пл. 236—236,5°. Смешанная проба с заведомой хлористой *p*-толилртутью плавится при 236—237°.

Действие брома на тетратолилборкалий

К 1 г тетратолилборкалия в 10 мл хлороформа при комнатной температуре и при перемешивании постепенно добавлен раствор сухого брома в хлороформе до прекращения обесцвечивания. Затем добавлена вода для растворения выпавшего KBr. Хлороформенный слой отделен, промыт водой, 10%-ным раствором NaOH, затем снова водой, высушен $CaCl_2$. Хлороформ испарен. Остаток перекристаллизован из спирта. Получено 0,21 г (95% от теорет.) дитолила; т. пл. 121°. При проведении этой реакции в воде с бромной водой в аналогичных условиях также был выделен дитолил. Кроме того, образовался *p*-бромтолуол, идентифицированный в виде *p*-толуиловой кислоты.

Действие иодистого метилмагния на борофторид калия

В колбе, снабженной трубкой для ввода азота и двурогим форштосом с капельной воронкой и обратным холодильником, получен иодистый метилмагний из 3 г магния в 40 мл абсолютного эфира и 19 г CH_3J в 20 мл эфира. Реакция проводилась в токе сухого чистого азота. Прибор защищен от попадания влаги склянкой с серной кислотой. По окончании реакции

раствор иодистого метилмагния слит в токе азота с непрореагировавшего магния и помещен в такую же колбу с трубкой для ввода азота, капельной воронкой и обратным холодильником. Добавлено 3,4 г борофторида калия. Тотчас началась реакция, эфир закипел. После окончания реакции склянка с H_2SO_4 заменена склянкой с крепким водным аммиаком, охлажденным льдом. Для разложения реакционной смеси из капельной воронки осторожно, по каплям, добавлена вода. Над раствором аммиака собрался жидкий слой аммиаката триметилбора. Аммиакат отделен от водного слоя. В эксикаторе над H_2SO_4 жидкость сгустилась в бесцветные кристаллы. Получено 1,23 г (62% от теорет.) аммиаката триметилбора с т. пл. 56°. Литературные данные: т. пл. 56° [5, 6]; применяя тщательно очищенные триметилбор и газообразный аммиак, получен аммиакат с т. пл. 73,2—73,7° [7].

Действие бромистого *p*-анизилмагния на борофторид калия

К раствору бромистого *p*-анизилмагния, полученному из 1,1 г магния в 30 мл абсолютного эфира и 8,56 г *p*-броманизола в 20 мл абсолютного эфира, добавлено 1,44 г KBF_4. Реакционная смесь нагрета в течение 3 час. на водяной бане при постоянном энергичном перемешивании, после чего вылита в раствор NH_4Cl. Эфирный слой отделен, промыт водой, затем к нему добавлен концентрированный водный аммиак. При встряхивании с аммиаком на границе водного и эфирного слоев образовался осадок, который отфильтрован, промыт водой и эфиром. Получено 0,57 г (14% от теорет.) аммиаката три-(*p*-анизил)бора с т. пл. 185—189°; после перекристаллизации из спирта вещество плавилось при 190°.

Найдено %: N 3,98
$C_{21}H_{24}O_3NB$. Вычислено %: N 4,02

Тетрафенилбортриэтилоксоний

1) **Двойной обмен тетрафенилборкалия с борофторидом триэтилоксония.** 2,1 г $KB(C_6H_5)_4$ растворено в минимальном количестве ацетона и добавлен свежеприготовленный раствор 1,3 г $(C_2H_5)_3OBF_4$ [8] в ацетоне (при стоянии в течение нескольких минут в ацетоне триэтилоксонийборофторид разлагается). Тотчас выпал осадок, который быстро отфильтрован (оставлять под ацетоном нельзя — разлагается), промыт небольшим количеством ацетона. Получено 2,85 г смеси $(C_2H_5)_3O^+B^-(C_6H_5)_4$ и KBF_4. Для очистки от KBF_4 вещество растворено в нитробензоле, профильтровано и высажено абсолютным эфиром. Получено 1,8 г (73% от теорет.) тетрафенилбортриэтилоксония с т. пл. 115—116°.

Найдено %: C 85,15; 85,01; H 8,44; 8,77
$C_{30}H_{35}OB$. Вычислено %: C 85,29; H 8,35

2) **Действие бромистого фенилмагния на борофторид триэтилоксония.** К 1 г $(C_2H_5)_3O^+BF_4^-$ в 15 мл абсолютного эфира добавлено постепенно 10 мл эфирного раствора C_6H_5MgBr с концентрацией 0,394 г в 1 мл. Наблюдалась энергичная реакция. Реакционная смесь перемешана в течение нескольких минут и вылита в раствор NH_4Cl. Образовался осадок, не растворимый ни в воде, ни в эфире; он отфильтрован, промыт водой и эфиром. Для очистки растворен в нитробензоле, профильтрован и оксониевая соль высажена эфиром. Получено 0,67 г (30% от теорет.) тетрафенилбортриэтилоксония с т. пл. 115—116°. Смешанная проба с препаратом, описанным в предыдущем опыте, плавится без депрессии.

3) **Алкилирование тетрафенилбортриэтилоксонием.** Нагреты до растворения 0,1 г $(C_2H_5)_3OB(C_6H_5)_4$ и 0,6 г пикриновой кислоты в 5 мл абсолютного ацетона Реакционная смесь вылита в воду; образовавшийся этилпикрат экстрагирован эфиром и несколько раз промыт водой от пикриновой кислоты. Эфир испарен, остаток перекристаллизован из спирта.

Получено 0,03 г этилового эфира пикриновой кислоты. После перекристаллизации из спирта т. пл. 77—78°. Смешанная проба с заведомым этилпикратом плавится при той же температуре.

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция магнийорганических соединений: бромистых фенилмагния, *p*-толилмагния, *p*-анизилмагния и иодистого метилмагния с борофторидом калия. В первых двух случаях получены тетрафенилборкалий и тетра-(*p*-толил)боркалий. Бромистый *p*-анизилмагний и иодистый метилмагний дают соответственно три-(*p*-анизил)бор и триметилбор.

2. При действии медьацетоуксусного эфира на тетрафенилборкалий и тетра-(*p*-толил)боркалий (в пиридине) образуются пиридинаты тетрафенилбормеди и тетра-(*p*-толил)бормеди.

3. Борофторид триэтилоксония с бромистым фенилмагнием, а также с тетрафенилборкалием дает тетрафенилбортриэтилоксоний.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1.II.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert, P. Raff, Ann. **563**, 110 (1949); G. Wittig, P. Raff, Ann. **573**, 195 (1951).
2. Г. А. Разуваев, Т. Г. Брилкина, ДАН **85**, № 4, 815 (1952).
3. H. J. Schlesinger, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc. **62**, 3429 (1940).
4. D. T. Hurd, J. org. Chem. **13**, 711 (1948).
5. E. Frankland, Ann. **124**, 151 (1862).
6. A. Stock, F. Zeidler, Ber. **54**, 531 (1921).
7. H. C. Brown, H. Bartholomay, Jr., M. D. Taylor, J. Am. Chem. Soc. **66**, 435 (1944); H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc. **67**, 375 (1945).
8. H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil, G. Willfang, J. prakt. Chem. **154**, 111 (1939).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1955, № 1

И. Л. КНУНЯНЦ, М. Г. ЛИНЬКОВА и П. Г. ИГНАТЕНОК

ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕРКАПТОАМИНОКИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 1. ИЗОДИМЕТИЛЦИСТЕИН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

В последние годы благодаря успехам химии и биохимии все более ясным становится исключительное значение серусодержащих органических соединений в физиологии животного организма. Наибольшее значение имеют соединения, содержащие меркаптогруппы, и в первую очередь— меркаптоаминокислоты, входящие в состав большого числа специфических белков и ферментов. Так, цистеин и глютатион задерживают свертываемость крови и играют определенную роль в регулировании некоторых окислительно-восстановительных процессов. Метионин является единственным переносчиком метильных групп на ряд соединений, синтезируемых в организме; значение последнего следует из того, что он считается обязательной подкормкой животных и производится в этих целях в промышленном масштабе.

Глютатион и цистеин, наряду с аскорбиновой кислотой, тормозят активность некоторых токсинов (дифтерийного) и, кроме того, являются элементами, входящими в инсулин; они с успехом применяются при лечении некоторых форм диабета. Существенную роль, повидимому, играют в организме и другие меркаптосоединения, так, например, коэнзим А, ответственный за процессы ацетилирования холина и фосфорилирования аденозинфосфатов, оказался содержащим β-аминоэтилмеркаптан (продукт декарбоксилирования цистеина), который в коэнзиме А связан амидной связью с пантотеновой кислотой. Свободная сульфгидрильная группа коэнзима А и является передатчиком ацетильного остатка (через образующийся эфир тиоуксусной кислоты). Роль глютатиона, наряду с другими функциями, заключается также в процессах восстановления окисленных форм коэнзима А и др.

Значение меркаптогрупп в процессах передачи ацетильного остатка видно из недавно установленных фактов чрезвычайно сильной ацетилирующей способности тиолуксусной кислоты, которая ацетилирует на холоду различные вещества, в том числе и аминокислоты в водных растворах при pH ∼7. Особая роль меркаптосоединений следует также из фактов резкого нарушения физиологических процессов при воздействии на организм веществами, способными к блокировке сульфгидрильных групп. Так, общеизвестны последствия, вызываемые хлорарсинами и лакриматорами, действие которых, как теперь выяснено, заключается в зависимости от строения ингибитора или в процессах алкилирования или ацилирования сульфгидрильных групп ферментов. Блокирование, например гексокиназы кожи, ведет к серьезным поражениям кожи и др.

Антибиотическая активность многих веществ, повидимому, также обязана их способности к блокировке SH-групп метаболитов бактерий. Так, найдено, что пенициллин обладает высшей специфичностью в реакциях с тиолами. Другие антибиотики, содержащие двойные связи, конъюгированные с карбонилом, также способны к присоединениям тиолсодержащих веществ и т. п.

Пенициллин, клавицин, стрептомицин, бацитрацин и другие антибиотики инактивируются цистеином, глютатионом или балом (димеркаптопропанол). То же происходит с ненасыщенными лактонами, некоторыми оксазолонами, смешанными ангидридами, которые обладают антибиотической активностью, в том случае, если они направленно действуют на некоторые тиолсодержащие соединения, существенные для обмена клеток. Поэтому многие меркаптоаминокислоты и их производные обладают интересным физиологическим действием и, хотя механизм его и неизвестен в деталях, но становится очевидным, что эта область открывает широкие перспективы для работы; особый интерес представляет исследование и испытание тех производных меркаптоаминокислот, которые благодаря структурным особенностям являются реакционноспособными по отношению к тиолам.

Существенный интерес представляет также выяснение биохимической роли и действия тех меркаптоаминокислот и их производных, которые не свойственны организму и которые, может быть, окажутся способными к подмене метаболитов. Так, до сих пор невыяснена роль диметилцистеина, получающегося из пенициллина, который в отличие от других природных меркаптоаминокислот вращает вправо; вовсе не выяснено действие изомерных природным α-меркапто, β-аминокислот; последние не испытаны вследствие того, что единственный представитель таковых — изоцистеин — был получен в исчезающе малом количестве сложным методом.

В серии работ, начатых публикацией этого сообщения, авторы исследовали ряд превращений α-амино-β-меркаптокислот и осуществили синтез нескольких представителей изомерного ряда α-меркапто-β-аминокислот.

Нами установлено, что алкилсульфенхлориды легко присоединяются к ненасыщенным кислотам с образованием α-алктио-β-хлорзамещенных кислот типа:

$$(CH_3)_2C{=}CH{-}COOR + ClSR \longrightarrow (CH_3)_2C(Cl){-}CHS{-}R{-}COOR$$

(I)

Так было осуществлено присоединение к диметилакриловой кислоте и ее эфиру метил-, этил-, бензил-, β-хлорэтил-, β-хлорпропилсульфенхлоридов. Выходы соответствующих эфиров α-алктио-β-хлоризовалериановых кислот колеблются от 50 до 85% от теорет. В ряде случаев вместо сульфенхлоридов в реакцию брался соответствующий дисульфид. В последнем варианте смесь эквимолекулярных количеств эфира диметилакриловой кислоты и дисульфида обрабатывалась хлором или сульфурилхлоридом, причем образующийся, in statu nascendi, сульфенхлорид тотчас же присоединялся к двойной связи. Этот метод имеет преимущество в тех случаях, когда соответствующий сульфенхлорид неустойчив, как, например, в случае бензилсульфенхлорида.

α-Алктио-β-хлоризовалерьяновые производные можно получить также из α-хлортио-β-хлорзамещенных карбоновых кислот действием на них алкилмагнийгалогенидами. Этиловый эфир α-хлортио-β-хлоризовалерьяновой кислоты (II) получается присоединением к эфиру диметилакриловой кислоты дихлорида серы

$$(CH_3)_2C{=}CH{-}COOR \xrightarrow{+Cl_2S} (CH_3)_2C(Cl){-}CHSCl{-}COOR \xrightarrow{R'MgCl} (CH_3)_2C(Cl){-}CHSR{-}COOR$$

(II)

В этом варианте беспрецедентным явился факт остановки реакции между дихлоридом серы и непредельным соединением на стадии сульфенхлорида; во всех прочих случаях, как известно, реакция идет дальше и получаются соответствующие сульфиды. Образующийся сульфенхлорид (II) устойчив, легко перегоняется в вакууме и может храниться в течение длительного времени без заметного разложения. Реакция сульфенхлорида с бензилмагнийхлоридом идет моментально и с количественным выходом. Образующийся в результате этой реакции эфир α-S-бензил-β-хлоризовалерьяновой кислоты идентичен эфиру, полученному в результате реакции дибензилдисульфида и эфира диметилакриловой кислоты в присутствии хлора.

Таким образом, хлориды серы и алкилтиохлориды к диметилакриловой кислоте присоединяются однозначно в соответствии с полярностью исходных реагентов.

$$(CH_3)_2C{=}CH{-}COOH(R) + Cl{-}S{-}R(Cl) \longrightarrow (CH_3)_2C(Cl){-}CH(S{-}R'(Cl)){-}COOH(R)$$

Введение в реакционную среду перекисей, как и следовало в этом случае ожидать, порядка присоединения не изменяет.

Полученные эфиры β-хлор-α-алктиоизовалерьяновых кислот легко превращаются в соответствующие эфиры аминокислот выдерживанием их в закрытом сосуде в жидком аммиаке при комнатной температуре в течение 10—12 час.

$$(CH_3)_2C(Cl){-}CH(S{-}R){-}COOR \xrightarrow{2NH_3} (CH_3)_2C(NH_2){-}CH(S{-}R){-}COOR + NH_4Cl$$

После полного испарения аммиака, под конец, в токе сухого воздуха эфиры полученных аминокислот отделялись от хлористого аммония экстракцией эфиром. Соответствующие хлоргидраты эфиров аминокислот были получены пропусканием хлористого водорода в эфирные экстракты.

Ни в одном случае не наблюдалось реакции аммонолиза с образованием амидов кислот, и эфиры аминокислот неизменно получались с выходом от 60 до 90% от теорет. Свободные аминокислоты бли выделены омылением эфиров аминокислот разбавленной соляной кислотой (1 : 1). α-S-бензил-β-аминоизовалерьяновая кислота была дебензилирована натрием в жидком аммиаке с получением натриевой соли изодиметилцистеина

$$2\,(CH_3)_2C(NH_2){-}CH(SCH_2C_6H_5){-}COOH \xrightarrow[NH_3]{Na} 2\,(CH_3)_2C(NH_2){-}CH(SNa){-}COONa + C_6H_5CH_2{-}CH_2C_6H_5$$

Порядок присоединения алкилсульфенхлоридов и дихлорида серы к диметилакриловой кислоте и ее эфиру был доказан сопоставлением свойств полученных таким образом α-S-алктио-β-аминоизовалерьяновых кислот со свойствами соответствующих изомеров β-алктио-α-аминоизовалерьяновых кислот, синтезированных Саваром [2] путем присоединения меркаптанов к 4-изопропилиден-2-фенилоксазолону.

При обработке α-S-бензил-β-аминоизовалерьяновой кислоты натрием в жидком аммиаке с последующим метилированием иодистым метилом был

получен α-S-метилдиметилизоцистеин, идентичный с α-S-метилдиметилизоцистеином, синтезированным присоединением метилсульфенхлорида к эфиру диметилакриловой кислоты.

Ниже приводимая схема иллюстрирует достигнутые превращения.

$(CH_3)_2C{=}CH{-}COOR$ → (SCl_2; $Cl_2 + (SCH_2C_6H_5)_2$) → $(CH_3)_2C(Cl){-}CH(SCl){-}COOR$ → ($C_6H_5CH_2MgCl$) → $(CH_3)_2C(Cl){-}CH(S{-}CH_2{-}C_6H_5){-}COOR$ → (ж. NH_3) → $(CH_3)_2C(NH_2){-}CH(S{-}CH_2{-}C_6H_5){-}COOR$ → ($2Na$) →

$(CH_3)_2C(NH_2){-}CH(SNa){-}COONa$ → (CH_3J) → $(CH_3)_2C(NH_2){-}CH(SCH_3){-}COOH$ ← (омыление) ← $(CH_3)_2C(NH_2){-}CH(SCH_3){-}COOR$ ← (ж. NH_3) ← $(CH_3)_2C(Cl){-}CH(SCH_3){-}COOR$ ← (CH_3SCl) ← $(CH_3)_2C{=}CH{-}COOR$

В процессе изучения продуктов присоединения хлоридов серы к диметилакриловой кислоте и ее эфиру был отмечен ряд удивительных фактов. Как уже было сказано, метилсульфенхлорид одинаково легко присоединяется к диметилакриловой кислоте и ее эфиру, образуя индивидуальные соединения (III) и (IV)

$(CH_3)_2C(Cl){-}CH(SCH_3){-}COOC_2H_5$ (IV) $(CH_3)_2C(Cl){-}CH(SCH_3){-}COOH$ (III) $(CH_3)_2C(Cl){-}CH(SCH_3){-}COCl$ (V)

Строение вещества (IV) как β-хлорсоединения строго было доказано нами выше. Соединение (III) гораздо менее устойчиво, чем соединение (IV), и не выдерживает длительного хранения. При попытке этерификации соединения (III) абсолютным спиртом в присутствии соляной кислоты с количественным выходом получается эфир диметилакриловой кислоты. При взаимодействии с аммиаком соединение (III) легко отщепляет метилсульфенхлорид и превращается в диметилакриловую кислоту. Совершенно аналогично ведет себя и продукт присоединения дихлористой серы с диметилакриловой кислотой; так, при обработке его аммиаком легко регенерируется диметилакриловая кислота.

На основании этих превращений могло быть сделано заключение о том, что соединение (III) представляет собой комплекс метилсульфенхлорида с диметилакриловой кислотой. Однако, как оказалось, при обработке соединения (III) тионилхлоридом с количественным выходом получается хлорангидрид соответствующей кислоты (V), нормально реагирующий со спиртом с образованием эфира (IV), ранее изученного нами присоединением метилсульфенхлорида к эфиру диметилакриловой кислоты. Очевидно α-метилмеркапто-β-хлоризовалерьяновая кислота сильно поляризована, как это показано на структуре (III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этиловый эфир α-метилмеркапто-β-хлоризовалерьяновой кислоты. 7,7 г свежеприготовленного метилсульфенхлорида постепенно прибавляли к 9,3 г этилового эфира диметилакриловой кислоты. Температура поднималась до 40—45°. Смесь оставлялась до следующего дня при ком-

натной температуре. Полученный этиловый эфир α-метилмеркапто-β-хлоризовалерьяновой кислоты перегоняли в вакууме; выделено 16 г вещества (70% от теорет.), т. кип. 81—83° (1,5 мм); n_D^{20} 1,491; d_{20}^4 1,118; найдено *MR* 54, 53; вычислено *MR* 54,84.

Найдено %: Cl 17,3; S 15,0
$C_8H_{15}O_2SCl$. Вычислено %: Cl 16,9; S 15,2

Таким же способом были выделены:
этиловый эфир α-этилмеркапто-β-хлоризовалерьяновой кислоты (77 % от теорет.) с т. кип. 123—125° (15 мм).

Найдено %: Cl 15,5; S 15,6
$C_9H_{17}O_2SCl$. Вычислено %: Cl 15,82; S 14,28

этиловый эфир α-(β-хлорэтил)-меркапто-β-хлоризовалерьяновой кислоты (77% от теорет.) с т. кип. 135—140° (17 мм)

Найдено %: Cl 26,82; S 12,74
$C_9H_{16}O_2SCl_2$ Вычислено %: Cl 26,71; S 12,4;

этиловый эфир α-(β-хлорпропил)-меркапто-β-хлоризовалерьяновой кислоты (87% от теорет.) с т. кип. 120—121° (1 мм); n_D^{20} 1,500; d_4^{20} 1,180; найдено *MR* 68,0; вычислено *MR* 67,45.

Найдено %: Cl 26,57; S 14,3
$C_{10}H_{18}O_2SCl$. Вычислено %: Cl 26,0; S 14,7

α-Метилмаркапто-β-хлоризовалерьяновая кислота. 4,1 г (0,05 мол.) свежеприготовленного метилсульфенхлорида вносили постепенно в раствор 5 г (0,05 мол.) диметилакриловой кислоты в 20 мл сухого четыреххлористого углерода. Смесь оставляли при комнатной температуре на 10—12 час. Четыреххлористый углерод упаривали в вакууме до начала кристаллизации. Осадок перекристаллизовывали из петролейного эфира. Получено 4,55 г (50% от теорет.) вещества; т. пл. 73—75°.

Найдено %: Cl 19,2; S 17,3
$C_6H_{11}O_2SCl$. Вычислено %: Cl 19,5; S 17,5

Этиловый эфир α-бензилмеркапто-β-хлоризовалерьяновой кислоты. В раствор 1 г хлора в 10 мл четыреххлористого углерода вносили 3,6 г дибензилдисульфида, 3,83 г этилового эфира диметилакриловой кислоты и 0,2 г перекиси бензоила. Смесь нагревали 2 часа на водяной бане. После отгонки растворителя в вакууме остаток перегоняли в высоком вакууме. Получено 4,5 г (50% от теорет.) вещества; т. кип. 134—136° (0,2 мм).

Найдено %: S 11,43; Cl 12,46
$C_{14}H_{19}O_2SCl$. Вычислено %: S 11,17; Cl 12,39

α-Хлормеркапто-β-хлоризовалерьяновая. кислота 30 г (0,3 мол.) дихлорида серы охлаждали до —5° и прибавляли порциями 10 г (0,1 мол.) диметилакриловой кислоты. Смесь оставляли до следующего дня при комнатной температуре. Выпадали кристаллы, 5 г (25%) желтоватого цвета; т. пл. 70—71°.

Найдено %: Cl 35,4; S 16,0
$C_5H_8O_2Cl_2S$. Вычислено %: Cl 35,0; S 15,7

Этиловый эфир α-хлормеркапто-β-хлоризовалерьяновой кислоты. 15 г (0,15 мол.) дихлорида серы охлаждали до —5° и постепенно в течение 15—20 мин. при помешивании прибавляли 6,4 г (0,05 мол.) эфира диметилакриловой кислоты. Полученную смесь оставляли до следующего дня при комнатной температуре. Избыток дихлорида серы отгоняли в вакууме на водяной бане. Остаток перегоняли. Получили 10 г

(87% от теорет.) этилового эфира α-хлормеркапто-β-хлоризовалерьяновой кислоты с т. кип. 95—98° (1—2 мм) в виде легко подвижной оранжевой жидкости с характерным запахом.

Найдено %: Cl 31,1; S 13,93; Cl 15,1 (иодометрически)
$C_7H_{12}O_2Cl_2S$. Вычислено %: Cl 30,73; S 13,85; Cl 15,36

Этиловый эфир α-бензилмеркапто-β-хлоризовалерьяновой кислоты. 5,8 г этилового эфира α-хлормеркапто-β-хлоризовалерьяновой кислоты растворяли в 100 мл абсолютного эфира. Раствор охлаждали ледяной водой и к нему прибавляли из капельной воронки при помешивании бензилмагнийхлорид (0,7 г Mg, 200 мл абсолютного эфира, 3,6 г хлористого бензила). Выпал белый осадок хлористого магния. После прибавления смесь оставляли еще на 30 мин. при комнатной температуре; затем в делительной воронке отмывали водой от $MgCl_2$. Эфирную вытяжку сушили над хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток перегоняли в высоком вакууме; получено 4 г (60,4% от теорет.); т. кип. 134—136° (0,2 мм).

Окисление этилового эфира α-хлормеркапто-β-хлоризовалерьяновой кислоты. 5 г этилового эфира α-хлормеркапто-β-хлоризовалерьяновой кислоты растворяли в 250 мл серного эфира и помещали в делительную воронку. Затем добавляли порциями 100 мл подкисленного 5%-ного раствора иодистого калия и встряхивали. Реакция шла с интенсивным выделением иода и заметным разогреванием. Через 10—15 мин. реакция заканчивалась. Выделившийся иод удаляли промыванием раствором гипосульфита. Эфирный слой отделяли, сушили над хлористым кальцием; эфир отгоняли при уменьшенном давлении и остаток перегоняли в высоком вакууме. Получен дисульфид α-хлормеркапто-β-хлоризовалерьяновой кислоты с количественным выходом (4 г); т. кип. 173—175° (0,2 мм).

Найдено %: Cl 18,5; S 16,7
$C_{14}H_{24}O_4Cl_2S_2$. Вычислено %: Cl 18.18; S 16,3

Хлоргидрат этилового эфира S-метилдиметилизоцистеина. 9 г этилового эфира α-метилмеркапто-β-хлоризовалерьяновой кислоты вносили в 50 мл жидкого аммиака. Автоклав закрывали и реакционную смесь оставляли до следующего дня при комнатной температуре. После испарения аммиака остаток извлекали эфиром. Эфирную вытяжку промывали водой и сушили над поташом. Затем пропускали сухой HCl до кислой реакции на конго. Выпадал хлоргидрат этилового эфира S-метилдиметилизоцистеина. Полученный хлоргидрат для очистки растворяли в небольшом количестве абсолютного спирта и прибавляли абсолютный эфир до появления слабой мути. На следующий день кристаллический осадок отфильтровывали. Получено 7,7 г (80% от теорет.) вещества; т. пл. 118—120°.

Найдено %: Cl 15,8; S 13,8; N 6,11
$C_8H_{17}O_2NSCl$. Вычислено %: Cl 15,6; S 14,0; N 6,16

Таким же способом были выделены:
хлоргидрат этилового эфира S-этилдиметилизоцистеина (67% от теорет.), т. пл. 70—71°

Найдено %: Cl 14,1; N 6,0
$C_9H_{19}O_2NS \cdot HCl$. Вычислено %: Cl 14,7; N 5,8;

хлоргидрат этилового эфира S-бензилдиметилизоцистеина (60.7% от теорет.); т. пл. 167—168°

Найдено %: Cl 11,9; N 4,5
$C_{14}H_{21}O_2NS \cdot HCl$. Вычислено % Cl 11,7; N 4,6;

хлоргидрат этилового эфира S-(β-хлорэтил)-диметилизоцистеина (60,5% от теорет.) т. пл. 115—116°

Найдено %: Cl 12,71 (по Фольгарду)
$C_9H_{18}O_2NSCl \cdot HCl$. Вычислено %: Cl 13,08;

хлоргидрат этилового эфира S-(β-хлорпропил)-диметилизоцистеина (65,5% от теорет.); т. пл. 147—148°

Найдено %: N 4,7; Cl 11,8 (по Фольгарду)
$C_{10}H_{20}O_2NSCl \cdot HCl$. Вычислено %: N 4,82; Cl 12,2

S-Бензилдиметилизоцистеин. 7,2 г (0,002 мол.) хлоргидрата этилового эфира α-бензилмеркапто-β-аминоизовалерьяновой кислоты смешивали с 60 мл разбавленной HCl (уд. вес. 1,19) (1 : 1) и полученную смесь нагревали на сетке 4 часа с обратным холодильником. Раствор фильтровали и упаривали на водяной бане досуха. Остаток растворяли в 20 мл воды и нейтрализовали бикарбонатом до pH 5. При этом выпадал свободный S-бензилдиметилизоцистеин с т. пл. 189—190° с разложением. После перекристаллизации из воды т. пл. 192—193°; выход 5 г (86% от теорет.). Смешанная проба с S-бензилдиметилцистеином, приготовленным по Саварду, имеет т. пл. 175—176° (с разложением); депрессия 14°.

Найдено %: N 6,1
$C_{17}H_{17}O_2NS$. Вычислено %: N 5,9

S—этилдиметилизоцистеин (49% от теорет.), т. пл. 202—203°

Найдено %: N 7,9
$C_7H_{15}O_2NS$. Вычислено %: N 7,9.

S-Метилдиметилизоцистеин. а) 2,5 г хлоргидрата этилового эфира S-метилдиметилизоцистеина растворяли в 20 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 1) и кипятили 2 часа с обратным холодильником. Затем раствор упаривали досуха, растворяли в 7 мл воды и нейтрализовали бикарбонатом до pH 5,6. Выпавший осадок отжимали и кристаллизовали из воды. Получено 1 г (62,5% от теорет.) вещества; т. пл. 210—212°.

Найдено %: N 8,52; S 19,5
$C_6H_{13}O_2NS$. Вычислено %: N 8,58; S 19,7

б) 2 г S-бензилдиметилизоцистеина растворяли в 100 мл жидкого аммиака. Затем при помешивании прибавляли небольшими порциями 0,5 г металлического натрия. Синяя окраска раствора, не исчезающая в течение 10 мин., указывает на конец реакции. Избыток натрия удаляли добавлением хлористого аммония (обесцвечивание). Затем добавляли 1,2 г иодистого метила и оставляли до следующего дня. После удаления аммиака остаток растворяли в 7 мл воды. Дибензил повторно экстрагировали эфиром и водный раствор подкисляли до pH 5,6. Осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из воды. Получено 0,5 г вещества; т. пл. 211—212°.

Хлоргидрат диметилизоцистеина. Отщепление бензильной группы от S-бензилдиметилизоцистеина проводилось, как и в предыдущем опыте, и с тем же количеством. К полученному водному раствору (10 мл) прибавляли 100 мл насыщенного раствора сулемы и встряхивали в течение часа. Выпавший меркаптид ртути быстро коагулировал. Смесь оставляли до следующего дня. Осадок меркаптида отжимали, промывали водой, растворяли в 5 мл 10%-ной HCl, фильтровали и осаждали ртуть сероводородом. После фильтрования раствор упаривали в вакууме при комнатной температуре, а затем в вакуум-эксикаторе над NaOH. Полученный кристаллический остаток очень гигроскопичен.

Найдено %: N 7,27
$C_5H_{12}O_2NSCl$. Вычислено %: N 7,54

Хлорангидрид S-метилмеркапто-β-хлоризовалерьяновой кислоты. К раствору 7,6 г α-метилмеркапто-β-хлоризовалерьяновой кислоты в 40 мл сухого четыреххлористого углерода прибавляли 11 г тионилхлорида и нагревали до прекращения выделения HCl и SO_2. Четыреххлористый углерод отгоняли, а остаток фракционировали. Получено 8,4 г (60% от теорет.) хлорангидрида α-метилмеркапто-β-хлоризовалерьяновой кислоты; т. кип. 71—72° (3 мм); n_D^{20} 1,514; d^{20} 1,225; найдено MR 48, 57; вычислено MR 47,93.

Найдено %: Cl 34,6; S 15,4
$C_6H_{10}OSCl_2$. Вычислено %: Cl 35,3; S 15,9

Этиловый эфир α-метилмеркапто-β-хлоризовалерьяновой кислоты. 5 мл абсолютного спирта прибавляли по каплям к 8,4 г хлорангидрида α-метилмеркапто-β-хлоризовалерьяновой кислоты. Реакция шла с разогреванием. После прекращения выделения HCl смесь фракционировали в вакууме. Получено 5,6 г (67% от теорет.) вещества; т. кип. 81—83° (1,5 мм). Этиловый эфир α-метилмеркапто-β-хлоризовалерьяновой кислоты полностью совпадает со свойствами эфира, приготовленного другим способом (см. первый опыт).

Реакция α-метилмеркапто-β-хлоризовалерьяновой кислоты с аммиаком. 1,5 г α-метилмеркапто-β-хлоризовалерьяновой кислоты вносили в 50 мл жидкого аммиака. Автоклав закрывали и оставляли на 12 час. при комнатной температуре. Затем аммиак испаряли, остаток растворяли 5 мл воды и подкисляли соляной кислотой. Выпавший осадок отжили и промывали водой. Получено 0,4 г вещества; т. пл. 63—65°. амешанная проба с диметилакриловой кислотой депрессии не дает.

Реакция α-метилмеркапто-β-хлоризовалерьяновой кислоты со спиртом. 3,6 г α-метилмеркапто-β-хлоризовалерьяновой кислоты растворяли в 20 мл абсолютного этилового спирта и насыщали сухим хлористым водородом. Смесь оставляли на 12 час. при комнатной температуре. При фракционировании получили этиловый эфир диметилакриловой кислоты; т. кип. 36—38° (15 мм).

ВЫВОДЫ

1. Описаны реакции присоединения хлоридов серы и алкилтиохлоридов к диметилакриловой кислоте и ее эфиру.
2. Показано, что в отличие от реакций присоединения хлорида серы к олефинам, приводящим к симметричным сульфидам, присоединение к диметилакриловой кислоте и ее эфиру приводит к устойчивым сульфенхлоридам.
3. Взаимодействием продуктов присоединения с аммиаком синтезирована α-меркапто-β-аминоизовалерьяновая кислота, являющаяся изомером природного диметилцистеина, и ряд ее производных.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9.IV.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Gabriel, Ber. 38, 630 (1905).
2. K. Savard и др. J. Can. Res. 24, № 1, 28 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 1

И. Л. КНУНЯНЦ, М. Г. ЛИНЬКОВА

ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕРКАПТОАМИНОКИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 2. АЦИЛИРОВАНИЕ И АЛКИЛИРОВАНИЕ ДИМЕТИЛЦИСТЕИНА

Диметилцистеин и его эфир легко ацилируются в водной среде в присутствии щелочей. Однако доказательств тому, что в обоих случаях происходит ацилирование именно аминогруппы, не имелось; наоборот, на основании отсутствия реакции на меркаптогруппы ацильных производных эфиров диметилцистеина могло быть сделано обратное заключение.

Ацетилирование диметилцистеина уксусным ангидридом или хлористым ацетилом приводит к ацетилдиметилцистеину с т. пл. 182—183° [1], которй дает положительную реакцию на меркаптогруппу. Ацетилированием эфира диметилцистеина как хлористым ацетилом в абсолютном эфире, так и уксусным ангидридом в воде получается один и тот же эфир ацетильного производного (II), который не показывает положительной реакции с хлорным железом и нитропруссидом натрия.

Для выяснения вопроса строения ацетильное производное диметилцистеина действием диазометана превращалось в эфир, который оказался идентичным с продуктом ацетилирования эфира диметилцистеина

$$(CH_3)_2C(SH)-CH(NH_2)-COOH \xrightarrow[H_2O]{(CH_3CO)_2O} \underset{(I)}{(CH_3)_2C(SH)-CH(NHCOCH_3)-COOH} \underset{NaOH}{\overset{CH_2N_2}{\rightleftarrows}}$$

$$\underset{NaOH}{\overset{CH_2N_2}{\rightleftarrows}} \underset{(II)}{(CH_3)_2C(SH)-CH(NHCOCH_3)-COOCH_3} \xleftarrow[H_2O]{(CH_3CO)_2O} (CH_3)_2C(SH)-CH(NH_2)-COOCH_3$$

Омыление этого эфира привело к ацетилдиметилцистеину (с т. пл. 182—183°). Смешанная проба с продуктом ацетилирования свободного диметилцистеина депрессии не показала. Таким образом был установлен факт ацилирования и эфиров диметилцистеина к атому азота. Отсутствие реакции на меркаптогруппу у эфиров N-ацильных производных диметилцистеина может найти объяснение в образовании прочной внутримолекулярной водородной связи (III)

$$\underset{(III)}{(CH_3)_2C(S\cdots H{-}O)-CH(COOCH_3)-N{=}C(OH)-CH_3}$$

Итересно отметить, что N-ацетилдиметилцистеин легко реагирует с бензальдегидом с образованием 2-фенил-5,5-диметил-N-ацетилтиазолидин-4-карбоновой кислоты (IV) (т. пл. 172—173° с разложением);

CH_3 CH_3
$\diagdown\diagup$
C—S
| $\quad\rangle CHC_6H_5$
CH—$NCOCH_3$
|
COOH

(IV)

тогда как известно, что N-ацильные производные аминов обычно с альдегидами не реагируют [1].

Бензоилирование диметилцистеина идет своеобразно: при действии хлористого бензоила на диметилцистеин в условиях реакции Шоттен—Баумана, наряду с N-бензоилдиметилцистеином (V), получается значительное количество 4-изопропилиден-2-фенилоксазолона (VI)

$(CH_3)_2C(SH)$—$CH(NH_2)$—COOH + $ClCOC_6H_5$ →

→ $(CH_3)_2C(SH)$—$CHNHCOC_6H_5$—COOH (V)

→ $(CH_3)_2C$=C—N=C—C_6H_5, OC—O (оксазолоновый цикл) (VI)

Действие на диметилцистеин хлорангидрида фенилуксусной кислоты протекает нормально и получается N-фенацетилдиметилцистеин с т. пл. 130—131°. Реакция диметилцистеина или его эфира с хлорангидридом β-хлорпропионовой кислоты приводит с хорошим выходом соответственно к N-β-хлорпропионилдиметилцистеину (VII) или его эфиру. N-β-хлорпропионилдиметилцистеин при обработке водной или спиртовой щелочью гладко превращается в соединение (VIII) (для которого структура могла быть спорной)

$(CH_3)_2C(SH)$—$CHNH_2$—COOH + CH_2Cl—CH_2—ClCO → $(CH_3)_2C(SH)$—CH(COOH)—NH—CO—CH_2—CH_2Cl (VII) →

→ $(CH_3)_2C$—S—CH_2—CH_2—CO—NH—CH(COOH) (цикл) (VIII)

Помимо реакции алкилирования сульфгидрильной группы β-хлорпропионильным остатком в соединении (VII), приводящей к соединению (VIII), содержащему семичленный цикл, не исключалась и другая реакция, заключающаяся в отщеплении хлористого водорода от N-β-хлорпропионилдиметилцистеина с образованием промежуточного соединения (IX) и при последующем присоединении сульфгидрильной группы с образованием соединения, содержащего шестичленный цикл (X)

```
CH3  CH3  CH2Cl                      CH3  CH3  CH2
  \  /     |                           \  /     ||
   C—SH   CH2        —HCl               C—SH   CH
   |     /          ------>             |     /          ------>
   CHNHCO                               CHNHCO
   |                                    |
   COOH                                 COOH
                                          (IX)

                 CH3  CH3
                   \  /
         ------>    C — S — CH—CH2
                    |        |
                    CH—NH—CO
                    |
                    COOH
                             (X)
```

Вопрос был решен сравнением продуктов гидролиза соединения (VIII) с синтетическими аминокислотами, полученными алкилрованием диметилцистеина β-иодпропионовой и α-бромпропионовой кислотами. Гидролиз соединения (VIII) смесью муравьиной и соляной кислот привел к аминотиокислоте, которая в соответствии со строением (VIII) или (X) могла иметь одну из следующих структур

```
CH3 HC3                               CH3 CH3   CH3
  \ /                                   \ /      |
   C — S — CH2 — CH2COOH                 C — S — CH — COOH
   |                                     |
   CHNH2                                 CH — NH2
   |                                     |
   COOH                                  COOH
   (XI)                                  (XII)
```

Синтез этих аминокислот мог быть осуществлен при нахождении условий S-алкилирования диметилцистеина. Опыт показал, что диметилцистеин легко реагирует в водной среде при pH 8—9 с галоидными алкилами с образованием S-алкилпроизводных. Так, с иодистым метилом и хлористым бензилом с количественным выходом были получены S-метил- и S-бензилдиметилцистеины, оказавшиеся идентичными с препаратами Саварда и др. [2], полученными ими присоединением бензилмеркаптана к изопропилиден-2-фенилоксазолону и алкилированием диметилцистеина иодистым метилом в жидком аммиаке.

Перенесение этих реакций на β-иодпропионовую и α-бромпропионовую кислоты привело к двум разным аминокислотам, из которых продукт алкилирования диметилцистеина β-иодпропионовой кислотой (S-этиленкарбоксидиметилцистеин) оказался идентичным аминокислоте (XI). Кислота, полученная из диметилцистеина и α-бромпропионовой кислоты, по своим свойствам резко отлична; она существует только в виде хлоргидрата. При попытке выделения кислоты (XII) в свободном виде неожиданно происходит отщепление воды и самопроизвольное замыкание в соединение (X), содержащее шестичленный цикл

```
CH3 CH3   CH3                    CH3 CH3
  \ /      |                       \ /
   C — S — CH — COOH                C — S — CH — CH3
   |                     →          |         |           + H2O
   CHNH2                            CH—NH—CO
   |                                |
   COOH                             COOH
                                      (X)
```

Таким образом было доказано, что продукт конденсации диметилцистеина с β-хлорпропионилхлоридом содержит семичленный цикл.

Необычайно легкая циклизация наблюдалась и при алкилировании диметилцистеина бромуксусной кислотой с образованием 1-тиа-3-кето-4-аза-5-карбокси-6,6-диметилциклогексана (XIV)

```
CH3 CH3                              CH3 CH3
  \ /                                  \ /
   C — SH        Br2CH2COOH             C — S — CH2COOH
   |           ————————————→            |                     →
   CH — NH2                             CHNH2
   |                                    |
   COOH                                 COOH
                                          (XIII)

                  CH3 CH3
                    \ /
                     C  —  S  — CH2
                    |6     1     2|
           →        |5     4     3|
                     CH — NH — CO
                     |
                     COOH
                       (XIV)
```

Полученный таким образом 1-тиа-3-кето-4-аза-5-карбокси-6-,6-диметилциклогексан оказался идентичным с ранее известным [3] продуктом конденсации диметилцистеина — с хлорацетилхлоридом. В отличие от S-метиленкарбоксидиметилцистеина (XIII) S-этиленкарбоксидиметилцистеин (XI) в тех же условиях не циклизуется.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-ацетилдиметилцистеин (I). а) 10 г бромистоводородной соли диметилцистеина растворяли в 25 мл воды, прибавляли 7 г ацетата натрия и через 10—15 мин. при энергичном встряхивании 5,0 г (избыток 20%) уксусного ангидрида. Реакция идет с разогреванием. Осадок N-ацетилдиметилцистеина появляется уже в течение первого часа. Реакционную массу оставляли при комнатной температуре на ночь. На следующий день осадок отфильтровывали, промывали дважды небольшим количеством воды, затем спиртом и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 5 г (55% от теорет.) N-ацетилдиметилцистеина с т. пл. 182—183° с разложением. Температура плавления после перекристаллизации 186—187°. N-ацетилдиметилцистеин плохо растворим в холодной, очень хорошо в горячей воде, хорошо растворим в спирте и не растворим в эфире.

Найдено %: N 7,32
$C_7H_{13}O_3NS$. Вычислено %: N 7.32

б) 0,1 г метилового эфира N-ацетилдиметилцистеина растворяли в эквивалентном количестве 2 *N* водного раствора NaOH. Раствор нагревали 30 мин. при 50°, затем охлаждали и нейтрализовали 2 *N* HCl. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 50 мг N-ацетилдиметилцистеина с т. пл. 182—183°. Смешанная проба с веществом, полученным ацетилированием диметилцистеина уксусным ангидридом, депрессии не дает.

Метиловый эфир диметилцистеина. 13 г (0,1 мол.) бромистоводородной соли диметилцистеина растворяли в десятикратном количестве абсолютного метилового спирта, насыщали сухим хлористым водородом и оставляли при комнатной температуре на 10—12 час. Затем нагревали 4—5 час. на водяной бане и отгоняли спирт в вакууме при температуре 40—50°. Остаток растворяли в сухом хлороформе, охлаждали до 0° и пропускали сухой аммиак до щелочной реакции на фенолфталеин. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали несколько раз хлороформом и объединенный хлороформенный раствор упаривали в вакууме. Остаток фракционировали при уменьшенном давлении. Получено 5 г (60% от теорет.) метилового эфира диметилцистеина с т. кип. 78° (1 мм). Температура плавления хлоргидрата метилового эфира диметилцистеина 184—185° (с разложением). Метиловый эфир диметилцистеина — бесцветная глицериноподобная жидкость с неприятным запахом; прекрасно растворим в воде, спирте и эфире; n_D^{20} 1,4850; d_4^{20} 1,105; найдено MR 42,35; вычислено для $C_6H_{13}O_2$ NS MR 42,65.

Метиловый эфир N-ацетилдиметилцистеин (II). а) 4 г (0,012 мол.) метилового эфира диметилцистеина растворяли в 15 мл абсолютного эфира и при энергичном перемешивании приливали эфирный раствор хлористого ацетила (0,97 г, 0,006 мол. и 10 мл абсолютного эфира). Смесь оставляли на 10—12 час. при комнатной температуре. Затем солянокислую соль метилового эфира диметилцистеина отфильтровывали и тщательно промывали абсолютным эфиром. Получено вещества 2,3 г (94,2% от теорет.) с т. пл. 175—180°. Объединенные эфирные растворы последовательно промывали 1 *N* раствором HCl, водным раствором бикарбоната натрия, водой и сушили над сульфатом магния. Эфир отгоняли в вакууме до начала кристаллизации и получили 2,1 г (83,6%) метилового эфира N-ацетилдиметилцистеина с т. пл. 80—82° (из эфира). Метиловый эфир N-ацетилдиметилцистеина растворим в воде, очень хорошо в спирте, эфире и ацетоне. Реакция с $FeCl_3$ и нитропруссидом натрия на меркаптогруппу отрицательная; с иодом и ацетатом свинца — положительная.

Найдено %: C 46,77; H 7,43; N 6,86
$C_8H_5O_3NS$. Вычислено %: C 46,83; H 7,3; N 6,83

б) 1 г метилового эфира диметилцистеина растворяли в 3 мл воды и при энергичном встряхивании обрабатывали теоретическим количеством уксусного ангидрида (0,62 г). Через 30 мин. раствор несколько раз экстрагировали эфиром; объединенные эфирные экстракты последовательно промывали 1 *N* раствором HCl, водным раствором бикарбоната натрия; водой и сушили над сульфатом магния. Эфир отгоняли в вакууме до начала кристаллизации. Получено 0,8 г метилового эфира N-ацетилдиметилцистеина с т. пл. 81—83° (из эфира). Смешанная проба с метиловым эфиром N-ацетилдиметилцистеина, полученным выше, депрессии не дает.

в) 1 г N-ацетилдиметилцистеина растворяли в 2 мл абс. метанола и обрабатывали эфирным раствором диазометана. Через 30 мин. спирт и эфир упаривали в вакууме, а остаток растворяли в эфире. Эфирный раствор промывали последовательно водным раствором бикарбоната натрия и водой; сушили над сульфатом магния. После упаривания в вакууме остаток перекристаллизовывали из небольшого количества эфира; получено вещество с т. пл. 80—82°. Вещество идентично вышеописанному.

Найдено %: N 6,76
$C_8H_{15}O_3NS$. Вычислено %: N 6,83

2-Фенил-N-ацетил-5,5-диметилтиазолидин-4-карбоновая кислота (IV). 1 г N-ацетилдиметилцистеина смешивали с 1,1 г бензальдегида (избыток 100%) и прибавляли 2 мл диоксана, насыщенного сухим HCl. Реакция идет с заметным разогреванием; все переходит в раствор и через 10—15 мин. выпадал новый осадок. На следующий день осадок отфильтровывали,

промывали сухим эфиром. Получено 1,17 г (80%) 2-фенил-N-ацетил-5,5-диметилтиазолидин-4-карбоновой кислоты с т. пл. 172—175° с разложением (из спирта). Вещество хорошо растворимо в горячей воде, спирте и диоксане. Почти не растворимо в эфире.

Найдено %: C 59,07; H 6,25; N 5,09
$C_{14}H_{17}O_3NS$. Вычислено %: C 60,2; H 6,1; N 5,02

Бензоилирование диметилцистеина (V) и (VI). 3 г диметилцистеина (0,02 мол.) растворяли в 10 мл воды, прибавляли 1,7 г бикарбоната натрия и затем последовательно при 0° 2,8 г (0,02 мол.) хлористого бензоила и 1,7 г бикарбоната натрия. Через некоторое время выпадал кристаллический осадок 2-фенил-4-изопропилиденоксазалона (VI) (1,5 г), т. пл. 96—97° (из спирта). Смешанная проба депрессии температуры плавления с известным образцом не дает. Фильтрат подкисляли 1 *N* раствором HCl до кислой реакции на конго. N-бензоилдиметилцистеин (V), выпавший вначале в виде масла, постепенно затвердевал. Получено 2 г (30%) вещества (V) с т. пл. 138—140° (из бензола). Температура плавления по литературным данным 135—136°.

N-фенилацетилдиметилцистеин. 1,49 г (0,01 мол.) диметилцистеина и 2,86 г $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ растворяли в 8 мл воды, охлаждали до —5° и прибавляли постепенно при перемешивании 1,5 г (0,01 мол.) хлорангидрида фенилуксусной кислоты. Через 2 часа температуру доводили до комнатной, добавляли 20 мл эфира и подкисляли 2 *N* раствором HCl до кислой реакции на конго. Эфирный раствор отделяли, а водную часть экстрагировали еще дважды эфиром. Объединенные эфирные растворы сушили сульфатом маг ния и упаривали в вакууме до начала кристаллизации. Получено 0,9 г (34%) N-фенилацетилдиметилцистеина с т. пл. 130—131°.

Найдено %: C 58,39; H 6,56; N 5,28
$C_{17}H_{17}O_3NS$. Вычислено %: C 58,42; H 6,36; N 5,23

Метиловый эфир N-(β-хлорпропионил)диметилцистеина. 3,2 г (0,02 мол.) метилового эфира диметилцистеина растворяли в 100 мл абсолютного эфира и при комнатной температуре постепенно приливали эфирный раствор хлорангидрида хлорпропионовой кислоты (1,7 г 0,01 мол.). Смесь оставляли до следующего дня. Выпавшую солянокислую соль эфира диметилцистеина отфильтровывали и тщательно промывали на фильтре абсолютным эфиром. Объединенные эфирные растворы промывали последовательно 0,1 *N* раствором HCl, водой, сушили над сульфатом магния и упаривали в вакууме до начала кристаллизации. Выход метилового эфира N-(β-хлорпропионил)диметилцистеина 1,7 г (68% от теорет.); т. пл. 61—62°.

Найдено %: C 42,9; H 6,5; N 5,56
$C_9H_{16}O_3NSCl$. Вычислено %: C 42,5; H 6,3; N 5,5

7,7-Диметил-6-карбокси-5-аза-4-кето-1-тиациклогептан (VIII). 0,25 г (0,001 мол.) метилового эфира N-(β-хлорпропионил)диметилцистеина растворяли в 5 мл метилового спирта и прибавляли 4 мл 0,5 *N* раствора $Ba(OH)_2$. Смесь оставляли до следующего дня при комнатной температуре. Затем раствор подкисляли 1 *N* раствором HCl до кислой реакции на конго, осадок отфильтровывали, вновь растворяли в бикарбонате натрия и повторно осаждали 1 *N* раствором HCl. Выход 7,7-диметил-6-карбокси-5-аза-4-кето-1-тиациклогептана 0,15 г; т. пл. 266—270°.

Найдено %: C 46,04; H 6,7; N 6,87
$C_8H_{13}O_3NS$. Вычислено %: C 47,2; H 6,3; N 6,9

N-(β-хлоропрпионил)-диметилцистеин (VII). 0,9 г диметилцистеина и 1 г бикарбоната натрия растворяли в 10 мл воды, охлаждали до 0° и прибавляли постепенно 0,8 г хлорангидрида β-хлорпропионовой кислоты.

Через два часа температуру доводили до комнатной, фильтровали и подкисляли 1 N раствором HCl до кислой реакции на конго. Осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из воды. Получено 0,6 г (50% от теорет.) N-(β-хлорпропионил)диметилцистеина с т. пл. 155—156°. N-(β-хлорпропионил)диметилцистеин с 2 мол. NaOH также переходит в соединение (VIII) с т.пл. 269—273°, описанное в предыдущем опыте. Смешанная проба депрессии температур плавления не дает.

Гидролиз 7,7-диметил-6-карбокси-5-аза-4-кето-1-тиациклогептана. 1 г 7,7-диметил-6-6-карбокси-5-аза-4-кето-1-тиациклогептана в 30 мл смеси равных объемов муравьиной и соляной кислот и воды (1: 1: 1) нагревали 2 часа с обратным холодильником, фильтровали и упаривали в вакууме досуха. Остаток растворяли в 10 мл абсолютного спирта и прибавляли 1 мл пиридина. Осадок отфильтровывали и промывали абсолютным спиртом. Получено 0,4 г S-(β-карбоксиэтил)диметилцистеина с т. пл. 181—182°.

Найдено %: C 44,02; H 6,89; S 14,8; N 6,6
$C_8H_{15}O_4NS$. Вычислено %: C 43,4; H 6,7; S 14,5; N 6,33

S-(метил)диметилцистеин. 0,15 г (0,001 мол.) диметилцистеина растворяли в 5 мл воды, 1 N раствором NaOH доводили реакцию до pH 8, прибавляли 0,15 г (0,001 мол.) иодистого метила и встряхивали. Через 30 мин. реакция на меркаптогруппу отрицательная. Раствор подкисляли 1 N раствором HCl до pH 5,8—6. Выпавший S-метилдиметилцистеин отжимали и перекристаллизовывали из воды; т. пл. 253—254° (литературные данные 254—256°). Выход почти количественный.

S-(бензил)диметилцистеин. 0,3 г (0,002 мол.) диметилцистеина растворяли в 6 мл воды 1 N раствором NaOH доводили реакцию до pH 9, прибавляли 0,25 г (0,002 мол.) хлористого бензина и при —40° встряхивали. Через час раствор охлаждали и подкисляли 1 N раствором HCl до pH 5,8—6. Выпавший S-(бензил)диметилцистеин отжимали и перекристаллизовывали из воды; т. пл. 182—183°. Смешанная проба с S-(бензил)диметилцистеином, полученным по методу Саварда, депрессии не дает.

S-(β-карбоксиэтил)диметилцистеин (XI). 0,15 г (0,001 мол.) диметилцистеина растворяли в 3 мл воды, прибавляли 0,2 г (0,001 мол.) β-иодпропионовой кислоты и 3 мл 1 N раствора NaOH. Через час раствор подкисляли 1 N HCl до кислой реакции на конго и упаривали в вакууме. Сухой остаток растворяли в абсолютном этаноле, фильтровали и для снятия HCl прибавляли 0,2 мл пиридина.

Выпавший S-(β-карбоксиэтил)диметилцистеин отжимали и промывали абсолютным спиртом; т. пл. 181—183°; выход 84,5% (0,17 г). Смешанная проба с S-(β-карбоксиэтил)диметилцистеином, полученным при гидролизе (VIII), депрессии не дает.

1-Тиа-2-метил-3-кето-4-аза-5-карбокси-6, 6-диметилциклогексан (X). а) 0,32 г (0,002 мол.) диметилцистеина растворяли в 5 мл воды, прибавляли 6,6 мл 1 N раствора NaOH и 0,3 г α-бромпропионовой кислоты. Через 4 часа раствор подкисляли 1 N HCl до кислой реакции на конго и упаривали в вакууме досуха. Остаток растворяли в абсолютном этаноле, фильтровали, прибавляли 0,5 мл пиридина и оставляли на 12 час. На следующий день спирт упаривали, прибавляли 5 мл воды и фильтровали. После перекристаллизации из воды температура плавления вещества (X) 188—189°.

Найдено %: C 46,3; H 6,7; S 15,6; N 7,11
$C_8H_{13}O_3NS$. Вычислено %: C 47,2; H 6,4; S 15,7; N 6,9

Вещество (X) было получено также при ацилировании диметилцистеина бромангидридом α-бромпропионовойислоты по Шоттен-Бауману.

Хлоргидрат S-(α-карбоксиэтил)диметилцистеина (XII). 0,1 г 1-тиа-2-метил-3-кето-4-аза-5-карбокси-6,6-диметилциклогексана (X) нагревали с 2 мл 15%-ной HCl 2 часа с обратным холодильником. Затем раствор упаривали в вакууме досуха, остаток растворяли в абсолютном спирте и прибавляли пятикратный объем абсолютного эфира. Выпадал хлоргидрат S-(α-карбоксиэтил)диметилцистеина (XII) с т. пл. 172—174° (с разложением в запаянном капилляре).

Найдено %: C 37,3; H 6,3; N 5,9
$C_8H_{16}O_4NSCl$. Вычислено %: C 37,0; H 6,2; N 5,4

Метиловый эфир N-(α-бромпропионил)диметилцистеина. 3,2 г (0,02 мол.) метилового эфира диметилцистеина растворяли в 150 мл абсолютного эфира и прибавляли 2,2 г (001 мол.) бромангидрида α-бромпропионовой кислоты в эфире. Смесь оставляли на 12 час. при комнатной температуре. Выпавший бромгидрат метилового эфира диметилцистеина отжимали и промывали эфиром. Объединенный эфирный раствор промывали 1 *N* раствором HCl, водой и сушили над сульфатом магния. Эфир упаривали до начала кристаллизации, отфильтровывали и промывали небольшим количеством эфира. Получено 1,4 г (50%) метилового эфира N-(α-бромпропионил)диметилцистеина с т. пл. 71—72°.

Найдено %: C 36,3; H 5,41
$C_9H_{16}O_3NSBr$. Вычислено %: C 36,2; H 5,3

S-метиленкарбоксидиметилцистеин (XIII). 0,75 г (0,005 мол.) диметилцистеина растворяли в 5 мл воды и прибавляли 5 мл 2 *N* раствора NaOH. Затем постепенно вносили 0,7 г (0,005 мол.) бромуксусной кислоты. Через 2 часа смесь подкисляли 1 *N* раствором HCl до кислой реакции на конго и упаривали в вакууме. Сухой остаток растворяли в абсолютном спирте, фильтровали для удаления HCl, прибавляли 1 мл пиридина и оставляли на 5 час. Осадок отфильтровывали и промывали абсолютным спиртом. Получено 0,3 г S-метиленкарбоксидиметилцистеина с т. пл. 147° (с разложением).

Найдено %: C 39,4; H 6,05; N 6,4
$C_7H_{13}O_4NS$. Вычислено %: C 40,5; H 6,2; N 6,7

1-Тиа-3-кето-4-аза-5-карбокси-6,6-диметилциклогексан (XIV). а) 0,1 г хлоргидрата S-метиленкарбоксидиметилцистеина растворяли в 4 мл абсолютного спирта и прибавляли 0,1 мл пиридина. Смесь оставляли на 12 час. при комнатной температуре. Затем спирт упаривали, прибавляли 2 мл воды и выпавший 1-тиа-3-кето-4-аза-5-карбокси-6, 6-диметилциклогексан отжимали. После перекристаллизации из воды вещество (XIV) имело т. пл. 172—173°. Смешанная проба с образцом, полученным ранее известным способом [3], депрессии температуры плавления не дала.

б) 0,2 г S-метиленкарбоксидиметилцистеина нагревали в вакууме при 100° над пятиокисью фосфора в течение 3 час. Получено вещество (XIV) с т. пл. 172—173°. В отличие от свободной кислоты хлоргидрат S-метиленкарбоксилдиметилцистеина в этих же условиях не циклизуется.

Метиловый эфир N-(α-β-дибромпропионил)диметилцистеина. 1,63 г (0,01 мол.) метилового эфира диметилцистеина растворяли в 25 мл абсолютного эфира и прибавляли 1,25 г (0,005 мол.) хлорангидрида дибромпропионовой кислоты в 10 мл абсолютного эфира. Выпавший хлоргидрат метилового эфира диметилцистеина отжимали и промывали эфиром. Объединенный эфирный раствор промывали 1 *N* раствором HCl, водой и сушили над сульфатом магния. Эфир упаривали в вакууме до начала кристаллизации. Получали с количественным выходом метиловый эфир N-(α,β-дибромпропионил)диметилцистеина с т. пл. 92—93°. После перекри-

сталлизации из горячей воды т. пл. 101—102°. Вещество легко растворимо в эфире, спирте и диоксане, трудно — в петролейном эфире.

Найдено %: C 29,11; H 4,1; N 4,1
$C_9H_{15}O_3NSBr_2$. Вычислено %: C 28,64; H 3,98; N 3,71

ВЫВОДЫ

1. Показано, что диметилцистеин легко ацилируется ангидридами и хлорангидридами кислот, образуя только N-ацильные производные.

2. Водно-щелочные растворы диметилцистеина легко алкилируются, в частности галоидозамещенными кислотами, с образованием только S-алкилпроизводных. С хлорангидридами β-галоидзамещенных карбоновых кислот диметилцистеин образует производные 1-тиа-5-аза-циклогептанона-4.

3. Показано, что продукты S-алкилирования диметилцистеина α-бромкарбоновыми кислотами легко превращаются в производные 1-тиа-4-аза-циклогексанона-3, что является необычным случаем самопроизвольного ацилирования аминогруппы карбоновой кислотой.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9.IV.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Einhorn, Ann. **343**, 207 (1905); **361**, 113 (1908); H. Conrad u. H. Olcoff, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2673 1948.
2. K. Savard и др., J. Can. Res. **24**, № 1, 28 (1946).
3. The chemistry of Penicillin **1949**, 938.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 1

И. Л. КНУНЯНЦ, О. В. КИЛЬДИШЕВА и М. Г. ЛИНЬКОВА

ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕРКАПТОАМИНОКИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 3. АЦИЛИРОВАНИЕ И АЛКИЛИРОВАНИЕ ДИМЕТИЛЦИСТЕИНА

Ранее нами было показано, что N-(β-хлорпропионил)диметилцистеин при действии щелочи легко замыкается в 7,7-диметил-6-карбокси-5-аза-4-кето-1-тиа-циклогептан (I) [1]. При ацилировании диметилцистеина хлорангидридом акриловой кислоты легко образуется N-акрилоилдиметилцистеин (II), который в присутствии щелочи внутримолекулярно присоединяет меркаптогруппу к акрилоильному остатку с образованием соединения (III), идентичного 7,7-диметил-6-карбокси-5-аза-4-кето-1-тиациклогептану (I)

$$(CH_3)_2C(SH)-CH(NH_2)-COOH + CH_2{=}CH-COCl \rightarrow (CH_3)_2C(SH)-CH(NHCO-CH{=}CH_2)-COOH \; (II) \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix} (CH_3)_2C - S - CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad CH_2 \\ CH - NH - CO \\ | \\ COOH \end{matrix} \quad (III)$$

При ацилировании метилового эфира диметилцистеина хлорангидридом акриловой кислоты с количественным выходом получается метиловый эфир N-акрилоилдиметилцистеина (IV), который при омылении щелочью также превращается в циклическую кислоту, идентичную (III). 7,7-Диметил-6-карбокси-5-аза-4-кето-1-тиациклогептан (III) с диазометаном образует соответствующий метиловый эфир (V).

Таким образом была показана возможность внутримолекулярного присоединения меркаптогруппы диметилцистеина к двойной связи акрилового остатка.

Ацилирование метилового эфира диметилцистеина хлорангидридом β-хлоракриловой кислоты приводит к метиловому эфиру N-(β-хлоракрилоил)диметилцистеина (VI), который в отличие от N-акрилоилдиметилцистеина (II) с большим трудом циклизуется в соединение (VII)

$$
\begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \quad \diagdown\ \diagup \\ \quad C - SH \\ \quad | \\ \quad CH - NH_2 \\ \quad | \\ \quad COOCH_3 \end{array}
+
\begin{array}{l} CHCl \\ \| \\ CH \\ \diagup \\ ClCO \end{array}
\rightarrow
$$

$$
\rightarrow
\begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \qquad CHCl \\ \quad \diagdown\ \diagup \qquad\quad \| \\ \quad C - SH \qquad CH \\ \quad | \qquad\qquad \diagup \\ \quad CH - NHCO \\ \quad | \\ \quad COOCH_3 \\ \qquad (VI) \end{array}
\xrightarrow{Br_2O_2}
\begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \qquad\quad Cl \\ \quad \diagdown\ \diagup \qquad\quad \diagup \\ \quad C - S - CH \\ \quad | \qquad\qquad \diagdown \\ \quad | \qquad\qquad\quad CH_2 \\ \quad | \qquad\qquad \diagup \\ \quad CH - NH - CO \\ \quad | \\ \quad COOCH_3 \\ \qquad (VII) \end{array}
$$

Присоединение меркаптогруппы не ускорялось как под действием ультрафиолетового облучения, так и тритона «B», и только в присутствии перекиси бензоила с ограниченным выходом было получено соединение (VII). При действии щелочи (VI) легко превращается в семичленное ненасыщенное соединение (VIII)

$$
\begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \qquad CHCl \\ \quad \diagdown\ \diagup \qquad\quad \| \\ \quad C - SH \qquad CH \\ \quad | \qquad\qquad \diagup \\ \quad CH - NHCO \\ \quad | \\ \quad COOCH_3 \\ \qquad (VI) \end{array}
\xrightarrow{NaOH}
\begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \quad \diagdown\ \diagup \\ \quad C - S - CH \\ \quad | \qquad\qquad \diagdown\!\diagdown \\ \quad | \qquad\qquad\quad CH \\ \quad | \qquad\qquad \diagup \\ \quad CH - NH - CO \\ \quad | \\ \quad COOCH_3 \\ \qquad (VIII) \end{array}
$$

Реакция присоединения к диметилцистеину акриловой кислоты привела к уже известному S-(β-карбоксиэтил)диметилцистеину (IX) [1]. Аналогично реагирует с диметилцистеином и акронитрил. В этом случае был выделен S-(β-цианоэтил)диметилцистеин (X)

$$
\begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \quad \diagdown\ \diagup \\ \quad C - S\,CH_2 - CH_2COOH \\ \quad | \\ \quad CHNH_2 \\ \quad | \\ \quad COOH \\ \qquad (IX) \end{array}
\qquad
\begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \quad \diagdown\ \diagup \\ \quad C - S - CH_2 - CH_2 - CN \\ \quad | \\ \quad CH - NH_2 \\ \quad | \\ \quad COOH \\ \qquad (X) \end{array}
$$

Строение полученных соединений как S-производных диметилцистеина доказывалось следующим рядом превращений.

Соединение (X) при омылении соляной кислотой легко образует дикарбоновую кислоту (IX), которая в свою очередь оказалась идентичной с дикарбоновой кислотой, полученной как алкилированием диметилцистеина β-иодпропионовой килотой, так и расщеплением 7,7-диметил-6-карбокси-5-аза-4-кето-1-тиациклогептана [1]. Дикарбоновая кислота была также получена при действии акронитрила на N-ацетилдиметилцистеин и последующим омылением продукта присоединения (XI) соляной кислотой.

$$\begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \quad \diagdown\diagup \\ \quad C-SH \\ \quad | \\ \quad CHNHCOCH_3 \\ \quad | \\ \quad COOH \end{array} \xrightarrow{CH_2=CHCN} \begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \quad \diagdown\diagup \\ \quad C-S-CH_2-CH_2-CN \\ \quad | \\ \quad CHNHCOCH_3 \\ \quad | \\ \quad COOH \\ \qquad\qquad (XI) \end{array} \rightarrow (IX)$$

Следует отметить, что акронитрил присоединяется к диметилцистеину много легче, чем акриловая кислота. В присутствии избытка акронитрила реагирует и аминогруппа диметилцистеина с образованием соответствующего S—N-дипроизводного диметилцистеина (XII). Полученный динитрил (XII) был омылен в трикарбоновую кислоту (XIII)

$$\begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \quad \diagdown\diagup \\ \quad C-SH \\ \quad | \\ \quad CH-NH_2 \\ \quad | \\ \quad COOH \end{array} \xrightarrow{2CH_2=CHCN} \begin{array}{l} C_3H\ CH_3 \\ \quad \diagdown\diagup \\ \quad C-S-CH_2-CH_2-CN \\ \quad | \\ \quad CH-NH-CH_2-CH_2CN \\ \quad | \\ \quad COOH \\ \qquad\qquad (XII) \end{array} \rightarrow$$

$$\xrightarrow{HCl} \begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \quad \diagdown\diagup \\ \quad C-S-CH_2-CH_2COOH \\ \quad | \\ \quad CHNH-CH_2CH_2COOH \\ \quad | \\ \quad COOH \\ \quad (XIII) \end{array}$$

Диметилцистеин легко присоединяется к ацетиленкарбононовой кислоте с образованием дикарбоновой кислоты (XIV)

$$\begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \quad \diagdown\diagup \\ \quad C-SH \\ \quad | \\ \quad CH-NH_2 \\ \quad | \\ \quad COOH \end{array} \xrightarrow[NaOH]{CH\equiv C-COOH} \begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \quad \diagdown\diagup \\ \quad C-SCH=CHCOOH \\ \quad | \\ \quad CHNH_2 \\ \quad | \\ \quad COOH \\ \qquad\qquad (XIV) \end{array}$$

Ацилирование эфира диметилцистеина хлорангидридом α-хлор-β-метоксиакриловой кислоты привело к метиловому эфиру N-(α-хлор-β-метоксиакрилоил)диметилцистеина (XV)

$$\begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \quad \diagdown\diagup \\ \quad C-SH \\ \quad | \\ \quad CH-NH_2 \\ \quad | \\ \quad COOCH_3 \end{array} + \begin{array}{l} \quad CH-O-CH_3 \\ \quad \| \\ \quad CCl \\ \quad \diagup \\ ClCO \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \qquad CH-O-CH_3 \\ \quad \diagdown\diagup \qquad\qquad \| \\ \quad C-SH \qquad\quad CCl \\ \quad | \qquad\qquad\quad \diagup \\ \quad CH-NHCO \\ \quad | \\ \quad COOCH_3 \\ \qquad\qquad (XV) \end{array}$$

Присутствие свободной меркаптогруппы определялось качественными реакциями с иодом и ацетатом свинца (желтый осадок меркаптида).

Омыление эфирной группы (XV) спиртовым раствором приводило к циклическому соединению (XVI) с одновременным отщеплением HCl и обменом алкоксигруппы, стоящей в цикле, на остаток спирта, в котором была растворена щелочь. Так, при действии раствора едкого натра в этаноле на метиловый эфир N-(α-хлор-β-метоксиакрилоил)диметилцистеина получалось соответствующее этоксипроизводное (XVI), а при действии раствора щелочи в метиловом спирте соответствующее метоксипроизводное (XVII)

```
                                                   CH3 CH3            OC2H5
                                    NaOH,C2H5OH      \ /               /
                                   ------------->     C  —  S  —  C
                                   |                  |              \\
                                   |                  |               CH
                                   |                  |              /
                                   |                  CH — NH — CO
                                   |                  |
                                   |                  COOH
CH3 CH3       CH—O—CH3             |                          (XVI)
  \ /          ||                  |
   C—SH        CCl                 |
   |          /                    |
   CH — NHCO       ----------------|
   |                               |                CH3 CH3            OCH3
   COOCH3                          |                  \ /               /
                                   |                   C  —  S  —  C
                                   |                   |             \\
                                   |                   |              CH
                                   |                   |             /
                                   ------------->      CH — NH — CO
                                    NaOH,CH3OH         |
                                                       COOH
                                                              (XVII)
```

В свою очередь этоксипроизводное с диазометаном легко превращалось в метиловый эфир 7,7-диметил-6-карбокси-5-аза-4-кето-2-этокси-1-тиациклогептен-2,3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-(акрилоил)диметилцистеин (II). 0,45 г (0,003 мол.) диметилцистеина растворяли в 10 мл воды, прибавляли 1,2 г бикарбоната натрия и охлаждали до 0°. Затем порциями вносили 0,9 г (0,009 мол.) хлорангидрида акриловой кислоты и встряхивали. Через 2 часа температуру поднимали до комнатной, смесь фильтровали и осторожно подкисляли 1 *N* раствором HCl до кислой реакции на конго. Выпавший N-(акрилоил)диметилцистеин отжимали и перекристаллизовывали из воды; т. пл. 143—144°

Найдено %: C 47,38; H 6,6; S 15,8
$C_8H_{13}O_2NS$. Вычислено %: C 47,29; H 6,4 S 15,75

Полученный N-(акрилоил)диметилцистеин растворяли в 0,5 *N* растворе NaOH и оставляли на 12 час. при комнатной температуре. При подкислении выпадал известный 7,7-диметил-6-карбокси-5-аза-4-кето-1-тиациклогептан [1]; т. пл. 270° с разложением.

Метиловый эфир N-(акрилоил)диметилцистеина (IV). 3,2 г (0,02 мол.) метилового эфира диметилцистеина растворяли в 150 мл абсолютного эфира и прибавляли 0,9 г (0,01 мол.) хлорангидрида акриловой кислоты в 50 мл абсолютного эфира. Смесь оставляли на 12 час. при комнатной температуре. Выделившийся хлоргидрат метилового эфира диметилцистеина отжимали и промывали абсолютным эфиром. Объединенный эфирный раствор промывали 1 *N* раствором HCl, водой и сушили над сульфатом магния. После удаления эфира метиловый эфир N-(акрилоил)диметилцистеина отфильтровывали и промывали небольшим количеством абсолютного эфира, выход 1,7 г, т. пл. 70—72°.

Найдено %: C 49,9; H 7,0; S 14,5; N 6,44
$C_9H_{15}O_3NS$. Вычислено %: C 49,8; H 6,9; S 14,7; N 6,45

Метиловый эфир 7,7-диметил-6-карбокси-5-аза-4-кето-1-тиациклогептана (V). К 0,2 г метилового эфира N-(акрилоил)диметилцистеина прибавляли 5 мл 0,5 *N* спиртового раствора NaOH и оставляли на 2 часа. Затем спирт удаляли в вакууме, остаток растворяли в 5 мл воды и подкисляли 1 *N* раствором HCl до кислой реакции. Осадок 7,7-диметил-6-карбокси-5-аза-4-кето-1-тиациклогептана отжимали; т. пл. 276—277° (с разложе-

нием), выход 0,12 г. Смешанная проба с соединениям (I) [1] депрессии не дает. 7,7-Диметил-6-карбокси-5-аза-4-кето-1-тиациклогептан растворяли в спирте и прибавляли эфирный раствор диазометана. После частичного удаления растворителя выпадал метиловый эфир 7,7-диметил-6-карбокси-5-аза-4-кето-1-тиацилогептана с т. пл. 230—240° (с разложением).

Найдено %: С 50,16; Н 7,2
$C_9H_{15}O_3NS$. Вычислено %: С 49,8; Н 6,9

Метиловый эфир N-(β-хлоракрилоил)диметилцистеина (VI). 3,2 г (0,02 мол.) метилового эфира диметилцистеина растворяли в 150 мл абсолютного эфира и прибавляли 1,25 г (0,01 мол.) хлорангидрида β-хлоракриловой кислоты в 50 мл абсолютного эфира. Смесь оставляли на 2—3 часа при комнатной температуре. Выпавший хлоргидрат метилового эфира диметилцистеина отжимали и многократно промывали абсолютным эфиром. Объединенные эфирные растворы промывали 1 *N* раствором HCl, водой, быстро сушили над сульфатом магния, фильтровали и оставляли до следующего дня. Из эфирного раствора выпадал в небольшом количестве метиловый эфир 7,7-диметил-6-карбокси-5-аза-4-кето-2-хлор-1-тиациклогептана с т. пл. 226—227°. Эфир упаривали в вакууме до начала кристаллизации. Получен метиловый эфир *N*-(β-хлоракрилоил)диметилцистеина, т. пл. 77—78°.

Найдено %: С 43,3; Н 5,6
$C_9H_{14}O_3NSCl$. Вычислено %: С 42,9; Н 5,5

Метиловый эфир 7,7-диметил-6-карбокси-5-аза-4-кето-2-хлор-1-тиациклогептана (VII). К эфирному раствору метилового эфира N-(β-хлоракрилоил)диметилцистеина (1 г в 100 мл) прибавляли 0,2 г перекиси бензоила и оставляли до следующего дня при комнатной температуре. Получали 0,05 г метилового эфира 7,7-диметил-6-карбокси-5-аза-4-кето-2-хлор-1-тиациклогептана; т. пл. 226—227°.

Найдено %: С 43,4; Н 5,4
$C_9H_{14}O_3NSCl$. Вычислено %: С 42,9; Н 5,5

Метиловый эфир 7,7-диметил-6-карбокси-5-аза-4-кето-1-тиациклогептена-3 (VIII). 0,125 г метилового эфира N-(β-хлоракрилоил)диметилцистеина растворяли в 100 мл абсолютного эфира, прибавляли постепенно эквивалентное количество 1 *N* раствора NaOH в метаноле и оставляли при перемешивании на 2 часа. После удаления эфира в вакууме остаток отжимали и промывали водой. Получено 0,17 г метилового эфира 7,7-диметил-6-карбокси-5-аза-4-кето-1-тиациклогептена-3; т. пл. 155—160°.

Найдено %: С 48,7; Н 6,4; N 6,48
$C_9H_{13}O_3NS$. Вычислено %: С 50,2; Н 6,05; N 6,51

Водный маточный раствор содержит теоретическое количество хлористого натрия (по Фольгарду).

S-(β-карбоксиэтил)диметилцистеин (IX). а) 0,3 г (0,002 мол.) диметилцистеина в 4 мл воды смешивали с 0,15 г (0,002 мол.) акриловой кислоты и прибавляли 10%-ный раствор аммиака до pH 7. Смесь нагревали на водяной бане при 100° 1,5 часа, охлаждали, подкисляли до кислой реакции на конго и упаривали в вакууме. Сухой остаток растворяли в абсолютном спирте и для снятия HCl прибавляли 0,3 мл пиридина. Выпавший S-(β-карбоксиэтил)диметилцистеин отфильтровывали и промывали спиртом. Получено вещество с т. пл. 177—179°; выход 0,07 г. Смешанная проба с S-(β-карбоксиэтил)диметилцистеином, полученным из диметилцистеина и β-иодпропионовой кислоты, депрессии не дала.

б) 0,57 г (0,003 мол.) ацетилдиметилцистеина растворяли в 3,5 мл NaOH (0,16 г) и прибавляли 0,2 г акронитрила. Температура самопроиз-

вольно повышается до 39°. Через 30 мин. прибавляли 4,5 мл соляной кислоты (уд. в. 1,19) и нагревали 2 часа с обратным холодильником. Затем раствор упаривали в вакууме, сухой остаток растворяли в абсолютном спирте, фильтровали и выделяли S-(β-карбоксиэтил)диметилцистеин с т. пл. 178—179°, как описано выше.

S-(β-цианэтил)диметилцистеин(X). 0,45 г (0,003 мол.) диметилцистеина растворяли в 5 мл воды, содержащей 0,12 г едкого натра. К щелочному раствору при перемешивании постепенно в течение часа прибавляли 0,2 г акронитрила при температуре 25—26°. Раствор подкисляли 80%-ной уксусной кислотой и разбавляли в два раза этиловым спиртом. Выпавший S-(β-цианэтил)диметилцистеин отфильтровывали и перекристаллизовывали из 50%-ного спирта. Получено 0,5 г вещества (X), т. пл. 181—182°.

Найдено %: S 15,3; N 13,65
$C_8H_{14}O_2N_2S$. Вычислено %: S 15,8; N 13,86

N,S-[ди(β-цианэтил)]диметилцистеин (XII). 0,6 г (0,004 мол.) диметилцистеина растворяли в растворе NaOH (содержащем 0,16 г NaOH) и прибавляли 0,3 г (0,008 мол.) акронитрила. Температура самопроизвольно поднималась до 32°. Через 30 мин. раствор подкисляли 80%-ной уксусной кислотой и разбавляли пятикратным количеством этилового спирта. Выпавший N,S-[ди-(β-цианэтил)]диметилцистеин отфильтровывали и промывали спиртом. Получено 0,5 г вещества (XII); т. пл. 149—150°.

Найдено %: C 51,9; H 6,9; S 12,5; N 16,4
$C_{11}H_{17}O_2N_3S$. Вычислено %: C 51,8; H 6,66; S 12,5; N 16,4

N,S-[ди-(β-карбоксиэтил)]диметилцистеин (XIII). 0,5 г N,S-[ди-(β-цианэтил)]диметилцистеина и 10 мл 15%-ной HCl нагревали с обратным холодильником 5 час. и упаривали в вакууме. Сухой остаток растворяли в абсолютном спирте, фильтровали и прибавляли 0,5 мл пиридина. Получен N,S-[ди-(β-карбоксиэтил)]диметилцистеин; т. пл. 187—188°; выход количественный.

Найдено %: C 45,07; H 6,58; S 10,56; N 4,89
$C_{11}H_{19}O_6NS$. Вычислено %: C 45,05; H 6,51; S 10,92; N 4,77

S-(β-карбоксивинил)диметилцистеин (XIV). 0,45 г (0,003 мол.) диметилцистеина растворяли в 7 мл 1*N* раствора NaOH и прибавляли 0,2 г (0,003 мол.) ацетиленкарбоновой кислоты. Смесь оставляли на 3—4 часа при комнатной температуре, подкисляли 1 *N* раствором соляной кислоты до кислой реакции на конго и упаривали досуха. Остаток растворяли в абсолютном спирте, фильтровали, прибавляли 0,5 мл пиридина и оставляли на 12 час. при комнатной температуре. Получено 0,2 г S-(β-карбоксивинил)диметилцистеина, т. пл. 153—154°.

Найдено %: S 14,6; N 6,47
$C_8H_{13}O_4NS$. Вычислено %: S 14,6; N 6,35

Метиловый эфир N-(β-метокси-α-хлоракрилоил)диметилцистеина (XV). 17 г метилового эфира диметилцистеина растворяли в 250 мл абсолютного эфира, прибавляли 8 г хлорангидрида β-метокси-α-хлоракриловой кислоты в 100 мл абсолютного эфира и оставляли на 12 час. при комнатной температуре. На следующий день хлоргидрат метилового эфира диметилцистеина отжимали и тщательно промывали абсолютным эфиром. Объединенные эфирные растворы промывали 1*N* раствором HCl, водой и сушили над сульфатом магния. Эфир отгоняли в вакууме до начала кристаллизации. Выход метилового эфира N-(β-метокси-α-хлоракрилоил)диметилцистеина 12,6 г (86% от теорет.); температура плавления после перекристаллизации из эфи-

ра 64—66°. Вещество прекрасно растворимо в спирте и эфире, не растворимо в воде.

Найдено %: С 42,67; Н 5,86; S 11,23; Cl 12,5; N 5,1
$C_{10}H_{16}O_4NSCl$. Вычислено %: С 42,7; Н 5,7; S 11,3; Cl 12,6; N 4,97

7,7-Диметил-6-карбокси-5-аза-2-этокси-1-тиациклогептен-3 (XVI). 28 г (0,01 мол.) метилового эфира N-(α-хлор-β-метоксиакрилоил)диметилцистеина растворяли в 12 мл 2*N* этанольной NaOH и оставляли на 12 час. при комнатной температуре. Затем прибавляли 20 мл абсолютного эфира; выпавший осадок отфильтровывали, растворяли в минимальном количестве воды и подкисляли 2 *N* раствором HCl до полноты осаждения. Осадок 7,7-диметил-6-карбокси-5-аза-2-этокси-1-тиациклогептена-3 отфильтровывали и промывали водой. После перекристаллизации из спирта вещество (XVI) имело т. пл. 187—188°; выход 0,9 г (40,5%).

Найдено %: С 48,5; Н 6,17; S 12,78; N 5,88; OC_2H_5 18,07
$C_{10}H_{16}O_4NS$. Вычислено %: С 48,8; Н 6,12; S 13,06; N 5,68; OC_2H_5 18,3

7,7-Диметил-6-карбокси-5-аза-2-метокси-1-тиациклогептен-3 (XVII). 1,4 г (0,005 мол.) метилового эфира N-(α-хлор-β-метоксиакрилоил)диметилцистеина растворяли в 7 мл 2*N* раствора метанольной NaOH и оставляли на 12 час. при комнатной температуре. Прибавляли 10 мл абсолютного эфира, осадок отфильтровывали, растворяли в минимальном количестве воды и подкисляли 2*N* HCl до полноты осаждения. Осадок 7,7-диметил-6-карбокси-5-аза-2-метокси-1-тиациклогептена-3 отжимали и промывали водой; после перекристаллизации из 50% спирта вещество (XVII) имело т. пл. 216—219°; выход 0,7 г (60,5%).

Найдено %: С 46,52; Н 5,66; N 6,05
$C_9H_{14}O_4NS$. Вычислено %: С 46,55; Н 5,63; N 6,0

Метиловый эфир 7,7-диметил-6-карбокси-5-аза-2-этокси-1-тиациклогептен-3 (XVIII). 0,5 г вещества (XVI) растворяли в 1 мл метилового спирта и обрабатывали эфирным раствором диазометана до прекращения выделения азота. Спирт и эфир удаляли в вакууме до начала кристаллизации. Осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из эфира. Получено 0,3 г (58%) вещества (XVIII); т. пл. 86—88°. Вещество очень хорошо растворимо в спирте и эфире.

Найдено %: С 50,82; Н 6,67; N 5,46
$C_{11}H_{17}O_4NS$. Вычислено %: С 50,96; Н 6,56; N 5,4

ВЫВОДЫ

1. Получен ряд N-акрилоильных производных диметилцистеина, содержащих в ацильном остатке бром, хлор и метоксил.
2. Показано, что производные циклизуются за счет внутримолекулярного присоединения меркаптогруппы диметилцистеина по месту кратной связи акрилоильного остатка с образованием 1-тиа-5-аза-циклогептанона-3.
3. Показано, что при реакции диметилцистеина с ненасыщенными кислотами и их производными в первую очередь происходит присоединение сульфгидрильной группы диметилцистеина к кратной связи с образованием S-карбоксиалкильных производных диметилцистеина.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9.IV.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Кнунянц и М. Г. Линькова, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 1, 62.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 1

И. Н. НАЗАРОВ, В. Ф. КУЧЕРОВ и В. М. АНДРЕЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 4. КОНДЕНСАЦИЯ 1-ВИНИЛ-Δ^1-ЦИКЛОГЕКСЕНА С ЦИТРАКОНОВЫМ АНГИДРИДОМ

На примере конденсации 1-винил-Δ^1-циклогексена с такими диенофилами, как акролеин, метакриловая кислота и ее метиловый эфир [1], показано, что при этой реакции образуются преимущественно ортоизомеры:

$$\text{C}_6\text{H}_9\text{–CH=CH}_2 + CH_2{=}C(CH_3)-COOCH_3 \rightarrow \text{(орто-аддукт: } -C(CH_3)(COOCH_3)\text{)}$$

По этой же схеме ортоконденсации идет реакция димеризации винилциклогексена [2] и конденсация его с Δ^1-циклогексеноном [3]. Более сложно протекает конденсация винилциклогексена с 1,3-диметил-Δ^1-циклопентен-5-оном [4], однако и в этом случае получающиеся продукты реакции имеют структуру ортоаддуктов.

Работами Назарова с сотрудниками [5] было показано, что различные бициклические винилциклены при конденсации с α,β-непредельными циклическими кетонами образуют смесь стереоизомерных тетрациклических кетонов, имеющих ортостроение (так называемую «перевернутую» стероидную структуру).

CH_3 … CO — (структурные формулы)

В тех диеновых конденсациях, когда в бициклическом диене имеется одно ароматическое кольцо, образуется смесь обоих возможных орто- и метаaддуктов, что было показано на примере конденсации 1-винил-6-метокси-3,4-дигидронафталина с цитраконовым ангидридом [6] и Δ^2-циклопентеноном [7].

Большой интерес в подобных конденсациях представляет не только их структурная направленность, но и вопросы стереохимии, имеющие, как известно, очень важное значение при синтезе полициклических соединений, родственных стероидам. С целью дальнейшего систематического изучения структурной и пространственной направленности диенового синтеза нами была подробно изучена реакция конденсации 1-винил-Δ^1-циклогексена (I) с цитраконовым ангидридом (II). При этом найдено, что продолжительное нагревание (11—15 час.) смеси компонентов (40% избытка диена) при 100° дает с общим выходом 92% смесь кристаллического и жидкого ангидридов (III) и (IV). Путем омыления их 3%-ной водной натриевой щелочью выделены две изомерные кристаллические

цис-кислоты (V) и (VI) в соотношении примерно 5 : 1. Строение этих кислот было доказано дегидрированием с 10%-ным палладием на угле при температуре 360—370° в течение 18 час. Из цис-кислоты (V) при этом получен 1-метилнафталин, идентифицированный в виде пикрата с т. пл. 138,5—140°, не давшего депрессии с заведомым образцом. Кислота (VI) при дегидрировании в тех же условиях дала 2-метилнафталин охарактеризованный в виде пикрата с т. пл. 114—114,5°, также не давшего депрессии с известным образцом.

Эти данные показывают, что образующиеся цис-кислоты (V) и (VI) являются структурными изомерами и в данном случае имеет место образование обеих возможных орто- и метаструктур, со значительным преобладанием ортоизомера (V).

Других продуктов реакции при конденсации 1-винил-Δ^1-циклогексена с цитраконовым ангидридом при 100° выделено не было. При более низкой температуре (20°) реакция идет медленно и при этом в небольшом количестве выделен лишь цис-ангидрид (III). При высокой температуре конденсации (220—230°) с последующим омылением также выделены кислоты (V) и (VI), примерно в том же соотношении (5 : 1). Цис-ангидрид (III) является термически устойчивым и практически не изменяется при нагревании до 200° в течение 2 час.

Цис-структура кислот (V) и (VI) следует из метода их получения, а легкое гидрирование двойной связи и ее перемещение под влиянием смеси соляной и уксусной кислот (см. ниже) указывают на ее нормальное расположение при C_4—C_{10}.

В соответствии с методом синтеза (цис-принцип диеновой конденсации) каждая из полученных нами цис-кислот (V) и (VI), при наличии трех асимметрических углеродных атомов (жирные точки в формулах), может существовать в виде двух пространственных изомеров:

Факт образования только по одному изомеру каждого структурного ряда показывает, что в избранных нами условиях имеет место вполне опре

деленная пространственная направленность диенового синтеза. Термическая устойчивость образующихся аддуктов дает основание считать (в соответствии с молекулярными моделями по Стюарту), что эти аддукты имеют пространственную структуру, соответствующую формулам (V) и (VI); их образование происходит по типу экзоприсоединения с нарушением принципа «максимального накопления ненасыщенности», что уже неоднократно отмечалось раньше при диеновых конденсациях, протекающих при повышенных температурах [8].

Для полученных нами изомерных цис-кислот (V) и (VI) был изучен ряд химических превращений, позволивших более подробно выяснить их строение. Цис-1-метил-Δ^4-октaлин-1,2-дикарбоновая кислота (V) и ее ангидрид (III) при гидрировании над платиновым катализатором легко присоединяют 1 моль водорода с образованием индивидуальных продуктов гидрирования (VIII) и (VII), пространственное строение которых вытекает из цис-принципа гидрирования. При обработке хлористым ацетилом цис-кислот (V) и (VIII) получаются цис-ангидриды (III) и (VII), а при действии диазометана образуются соответствующие цис-диэфиры (IX) и (X); последний легко получается также при гидрировании непредельного цис-диэфира (IX) с Pt-катализатором.

Таким образом, гидрирование цис-ангидрида (III), цис-кислоты (V) и эфира (IX) проходит пространственно избирательно, что объясняется экранирующим влиянием на двойную связь цис-заместителей при C_1, C_2 и C_9 (см. ниже), в результате чего водород присоединяется по двойной связи с противоположной от этих заместителей стороны (менее экранированной).

Изомеризацией при помощи метилата натрия из цис-диэфиров (IX) и (X) легко и с хорошими выходами получены соответствующие транс-1-ме-

тил-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновая кислота (XI) с т. пл. 222° и транс-1-метилдекалин-1,2 дикарбоновая кислота (XII) с т. пл. 229°.

Кристаллический цис-диэфир (IX) при действии смеси уксусного ангидрида и уксусной кислоты, насыщенной сухим хлористым водородом, при 60° изомеризуется в жидкий диэфир (XIII) с перемещением двойной связи, который при изомеризации метилатом натрия образует новую транс-кислоту (XIV) с т. пл. 170—171°. Цис-диэфир (XIII) и транс-кислота (XIV) в отличие от соединений (IX) и (XI) практически не гидрируются с Pt-катализатором при нормальных условиях, что является подтверждением положения двойной связи в них между циклами.

Описанные выше превращения были осуществлены и на примере изомерной цис-2-метил-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты (VI). Непредельный цис-ангидрид (IV) и соответствующая ему кислота (VI) легко гидрируются над Pt-катализатором с образованием индивидуальных ангидрида (XV) и кислоты (XVI). Следовательно, и в этом случае гидрирование цис-ангидрида (IV) и цис-кислоты (VI) также проходит избирательно, что объясняется теми же стерическими причинами, что и при гидрировании цис-соединений (III), (V) и (IX).

При действии диазометана на цис-кислоты (VI) и (XVI) получаются соответствующие цис-диэфиры (XVII) и (XVIII). Изомеризация цис-диэфира (XVII) метилатом натрия с хорошим выходом дает транс-2-метил-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновую кислоту (XIX) с т. пл. 213°. Гидрирование этой транс-кислоты с Pt-катализатором уже не проходит избирательно и приводит к образованию смеси изомерных предельных кислот (XX) с т. пл. 180—190°, разделить которые путем кристаллизации не удалось. Следует

(IV) жидкий —$H_2(Pt)$→ (XV) т. пл. 67°

(IV) ⇄ (VI) (CH_3COCl / NaOH); (XV) ⇄ (XVI) (CH_3COCl / NaOH)

(VI) т. пл. 181° —$H_2(Pt)$→ (XVI) т. пл. 190°

(VI) —CH_2N_2→ (XVII) т. кип. 162° (5 мм); (XVI) —CH_2N_2→ (XVIII) т. кип. 164° (5 мм)

(XVII) —HCl, $CH_3COOH + (CH_3CO)_2O$→ (XXI) т. кип. 146° (3 мм)

(XXI) —CH_3ONa→ (XXII) т. пл. 174°

(XVII) —CH_3ONa, 71%→ (XIX) т. пл. 213°

(XIX) —$H_2(Pt)$→ (XX) т. пл. 180—190°

отметить, что в отличие от транс-кислоты (XIX) каталитическое гидрирование с Pt-катализатором изомерной транс-кислоты (XI) проходит пространственно избирательно. Этот интересный факт свидетельствует о том, что экранирование двойной связи в подобных соединениях осуществляется цис-заместителями при C_1—C_9, а не заместителями при C_1—C_2. В случае транс-расположения заместителей при C_1—C_9, как в транс-кислоте (XIX) (см. сообщение 5), пространственно направленное гидрирование становится невозможным. Этот вывод подтверждается также и рассмотрением моделей по Стюарту.

При обработке смесью уксусного ангидрида и уксусной кислоты, насыщенных хлористым водородом, цис-диэфир (XVII) образует новый жидкий диэфир (XXI), изомеризация которого метилатом натрия дает транс-кислоту (XXII) с т. пл. 174°. Цис-диэфир (XXI) и транс-кислота (XXII), содержащие двойную связь между циклами, не гидрируются с Pt-катализатором при нормальных условиях.

Все описанные превращения изомерных кислот (V) и (VI) показывают, что они являются цис-1-метил-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой и цис-2-метил-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислотами с пространственной конфигурацией, отвечающей более устойчивой структуре, возникающей по схеме экзоприсоединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конденсация 1-винил-Δ^1-циклогексена с цитраконовым ангидридом

Смесь 50 г 1-винил-Δ^1-циклогексена (I) [9] и 36 г цитраконового ангидрида [10] в присутствии небольших количеств (~0,2 г) пирогаллола нагревают на кипящей водяной бане в течение 11 час. и оставляют на сутки при комнатной температуре. Выделившийся кристаллический продукт реакции тщательно отжат на фильтре и промыт петролейным эфиром. Получено 30,7 г вещества с т. пл. 92—96°. Жидкий остаток после отгонки петролейного эфира нагревают на кипящей водяной бане еще 4 часа и оставляют при 0° на двое суток. Выделено еще 3,6 г кристаллического продукта с т. пл. 77—89°. Жидкий остаток после отгонки избытка винилциклогексена и небольшого количества цитраконового ангидрида перегнан в вакууме и при этом получено 22 г густого светложелтого масла с т. кип. 157—159° (4 мм); n_D^{20} 1,5130. Из этого масла после растворения в равном объеме петролейного эфира и стояния при 0° в течение ночи выделено еще 5,3 г кристаллов с т. пл. 75—84°. Общий выход кристаллического продукта реакции составляет 39,6 г. После перекристаллизации из смеси абсолютного эфира с петролейным эфиром выделено 34,7 г чистого цис-ангидрида (III) в виде крупных длинных игл. с т. пл. 99—100°.

Найдено %: C 71,02; 71,18; H 7,36; 7,39
$C_{13}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 70,92; H 7,28

Жидкий продукт реакции перегнан повторно и получено 15,7 г жидкого цис-ангидрида (IV) с т. кип. 140—142,5° (2 мм); n_D^{18} 1,5138.

Найдено %: C 71,39; 71,29; H 7,60; 7,50
$C_{13}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 70,92; H 7,28

По анализу цис-ангидрид (IV) дает несколько завышенное содержание углерода и водорода, что может быть объяснено наличием в нем небольшого количества примеси димера винилциклогексена, удалить которую путем перегонки не удается.

Общий выход продуктов конденсации составляет ~92%, считая на вошедший в реакцию цитраконовый ангидрид.

Цис-1-метил-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновая кислота (V)

Смесь 18 г кристаллического цис-ангидрида (III) с т. пл. 99—100° и 250 мл 3%-ного водного раствора едкого натра перемешивают при 60° в течение 1,5 час. до полного растворения. Полученный раствор подкислен при охлаждении разбавленной соляной кислотой (1 : 1) до кислой реакции на конго и выпавшее вначале масло быстро закристаллизовывается при размешивании. Получено 18,5 г кристаллического вещества с т. пл. 152—157°. После кристаллизации из смеси бензола с петролейным эфиром получено 17,1 г цис-кислоты (V) с т. пл. 157—158° (с разложением).

Найдено %: C 65,30; 65,60; H 7,62; 7,58
$C_{13}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 65,52; H 7,53

При кипячении цис-кислоты (V) с хлористым ацетилом образуется исходный цис-ангидрид (III) с т. пл. 98—99°.

Цис-2-метил-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновая кислота (VI)

Смесь 15,7 г жидкого цис-ангидрида (IV) и 200 мл 3%-ного водного раствора едкого натра перемешивают при 60° до полного растворения (1,5 часа.) Темнокоричневый раствор профильтрован с активированным углем и подкислен соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выделившееся густое масло постепенно при стоянии частично затвердевает. Кристаллический продукт тщательно отжат на фильтре и маслянистые примеси отмыты смесью ацетона с петролейным эфиром (1:1). Получено 6,8 г кристаллического вещества с т. пл. 168—172°. После двукратной кристаллизации из смеси бензола с ацетоном (2:1) выделено 5 г цис-кислоты (VI) с постоянной т. пл. 181—181,5° (с разложением).

Найдено %: C 65,55; 65,62; H 7,74; 7,70
$C_{13}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 65,52; H 7,53

Превращение цис-кислоты (VI) в ангидрид (IV)

При кипячении 0,55 г цис-кислоты (VI) (т. пл. 180—181°) с 5,5 мл хлористого ацетила в течение 1 часа, после отгонки хлористого ацетила и перегонки в вакууме, получено 0,4 г цис-ангидрида (IV) с т. кип. 157,5—158,5° 4 мм); n_D^{22} 1,5126

Дегидрирование цис-кислоты (V)

Смесь 5 г цис-кислоты (V) с т. пл. 157—158°, 30 мл криоскопического бензола и 1 г 10%-ного палладия на угле нагревали в автоклаве в атмосфере азота в течение 18 час. при 360—370°. После фильтрования бензол отогнан и остаток перегнан в вакууме. Полученный продукт (1,3 г с т. кип. 115—117° при 19 мм) повторно перегнан при атмосферном давлении и выделено 0,6 г углеводорода с т. кип. 237—238°; n_D^{21} 1,6080.

Для получения пикрата к теплому раствору 0,81 г пикриновой кислоты в 8 мл абсолютного этанола прибавлен раствор 0,5 г углеводорода в 2 мл абсолютного этанола. Выпавший обильный осадок пикрата отфильтрован. После перекристаллизации из этанола он плавился при 138,5—140° и не дал депрессии с заведомым образцом пикрата 1-метилнафталина (139,5—141°). По литературным данным [11], 1-метилнафталин имеет т. кип. 241°, а пикрат плавится при 141—142°.

Дегидрирование цис-кислоты (VI)

Из 1,2 г цис-кислоты (VI) с т. пл. 181,5° аналогично предыдущему получено 0,6 г углеводорода с т. кип. 234—240° и n_D^{22} 1,6010, пикрат из которого имел т. пл. 114—115° и не дал депрессии с заведомым образцом пикрата 2-метилнафталина (115—116°).

Цис-1-метилдекалин-1,2-дикарбоновая кислота (VIII)

2 г цис-кислоты (V) (т. пл. 157—158°) в растворе 25 мл ледяной уксусной кислоты гидрировались над окисью платины. Поглотилось 236 мл водорода (21°, 750 мм). На одну двойную связь в этих условиях требуется 23) мл водорода. После отгонки уксусной кислоты в вакууме кристаллический остаток растворен при нагревании в 20 мл 30%-ного раствора едкого натра, профильтрован и подкислен разбавленной соляной кислотой. Выпавшее вначале масло быстро закристаллизовалось и после кристаллизации из ацетона получено 1,5 г предельной цис-кислоты (VIII) с т. пл. 177,5—178,5° (с разложением).

Найдено %: C 64,79; 65,00; H 8,30; 8,23
$C_{13}H_{20}O_4$. Вычислено %: C 65,01; H 8,33

Ангидрид цис-1-метилдекалин-1,2-дикарбоновой кислоты (VII)

700 мг непредельного цис-ангидрида (III) в растворе уксусной кислоты (10 мл) гидрировались над окисью платины. Поглотился 1 моль водорода (83 мл). Катализатор отфильтрован, растворитель отогнан в вакууме и кристаллический остаток промыт на фильтре петролейным эфиром. Получено 620 мг предельного цис-ангидрида (VII) с т. пл. 127—129°, который после кристаллизации из петролейного эфира имеет т. пл. 130—131°.

Найдено %: C 70,34; 70,12; H 8,07; 7,92
$C_{13}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 70,21 H 8,15

При омылении предельного цис-ангидрида (VII) 3%-ным раствором едкого натра количественно образуется предельная цис-кислота (VIII) с т. пл. 177—178°, которая при кипячении с хлористым ацетилом с хорошим выходом дает цис-ангидрид (VII) с т. пл. 130—131°.

Диметиловый эфир цис-1-метил-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты (IX)

К суспензии 6 г цис-кислоты (V) (т. пл. 157—158°) в 100 мл эфира при охлаждении медленно прибавлен избыток эфирного раствора диазометана. После отгонки эфира кристаллический остаток промыт на фильтре смесью эфира с петролейным эфиром (1 : 7). Получено 6,2 г цис-диэфира (IX) с т. пл. 65—67°, который после кристаллизации из небольшого количества эфира имеет постоянную т. пл. 68—69°.

Найдено %: C 67,95; 67,85; H 8,51; 8,38
$C_{15}H_{22}O_4$. Вычислено %: C 67,69; H 8,33

Диметиловый эфир цис-1-метилдекалин-1,2-дикарбоновой кислоты (X)

2,8 г предельной цис-кислоты (VIII) обработано, как описано выше эфирным раствором диазометана. После отгонки эфира жидкий продукт реакции перегнан в вакууме. Получено 2,6 г густой жидкости с т. кип 165—167° (5 мм); n_D^{20} 1,4908, которая при стоянии постепенно закристаллизовывается. Перекристаллизация из небольшого количества петролейного эфира дает кристаллический предельный цис-диэфир (X) с т. пл 49—50,5°.

Найдено %: C 67,03; 67,24; H 8,94; 9,16
$C_{15}H_{24}O_4$. Вычислено %: C 67,16; H 9,01

Этот же предельный цис-диэфир (X) может быть получен при гидрировании цис-диэфира (IX) в уксусной кислоте над окисью платины.

Транс-1-метил-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновая кислота (XI)

К раствору 4,3 г металлического натрия в 160 мл абсолютного метанола прибавлено 2,5 г цис-диэфира (IX) и смесь кипятилась 15 час. с об

ратным холодильником. Метанол отогнан до четверти объема, прибавлено 50 мл воды и раствор кипятился еще 3 часа. Раствор упарен в вакууме досуха, остаток растворен в минимальном количестве воды и подкислен соляной кислотой. Выделившееся вначале масло постепенно нацело затвердевает. Получено 2,0 г кристаллического продукта с т. пл. 195—207°, который после кристаллизации из 70%-ного водного метанола дает 1,8 г чистой транс-кислоты (XI) с т. пл. 221—222° (с разложением); выход 82%.

Найдено %: C 65,40; 65,53; H 7,63; 7,50
$C_{13}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 65,52; H 7,53

Транс-1-метилдекалин-1.2-дикарбоновая кислота (XII)

1. К раствору метилата натрия, приготовленному из 4,5 г натрия и 150 мл метанола, прибавлено 2,6 г цис-диэфира (X), и смесь кипятится в течение 15 час. После вышеуказанной обработки выделено 1,9 г кристаллического вещества с т. пл. 210—225°, которое после кристаллизации из 50%-ного водного ацетона дает 1,6 г (выход 67%) чистой транс-кислоты (XII) в виде мелких иголочек с т. пл. 228—229° (с разложением).

Найдено %: C 64,81; 64,85; H 8,49; 8,40
$C_{13}H_{20}O_4$. Вычислено %: C 65,01 H 8,33

2. Раствор 470 мг непредельной транс-кислоты (XI) в 10 мл метанола гидрировался над окисью платины в присутствии платинохлористоводородной кислоты. Поглотился 1 моль водорода (55 мл при 26° и 743 мм). Катализатор отфильтрован и растворитель отогнан в вакууме. Получено 400 мг кислоты с т. пл. 199—204°. После двукратной кристаллизации из 50%-ного ацетона полученная транс-кислота (XII) плавилась при 228—229° и не дала депрессии с описанным выше образцом.

Диметиловый эфир цис-1-метил-$\Delta^{9,(10)}$-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты (XIII)

К 20 мл смеси двух частей уксусного ангидрида и одной части ледяной уксусной кислоты, насыщенной при 20° сухим хлористым водородом, прибавляют 2,4 г диметилового эфира цис-1-метил-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты (IX) (т. пл. 69°) и раствор нагревают при 60° в течение 1 часа. После отгонки растворителей в вакууме жидкий продукт реакции перегнан и получено 1,6 г цис-диэфира (XIII) с т. кип. 153—154° (5 мм); n_D^{19} 1,4985.

Найдено %: C 67,79; 67,60; H 8,33; 8,45
$C_{15}H_{22}O_4$. Вычислено %: C 67,69; H 8,33

Транс-1-метил-$\Delta^{9,(10)}$-окталин-1,2-дикарбоновая кислота (XIV)

К раствору 5 г натрия в 150 мл абсолютного метанола прибавлено 2,0 г цис-диэфира (XIII) и раствор кипятился в течение 15 час. Метанол отогнан в вакууме, остаток растворен в 40 мл воды и кипятился еще 5 час. Раствор профильтрован с углем и упарен в фарфоровой чашке на водяной бане до густой кашицы. Кристаллический продукт отфильтрован, растворен в 10 мл воды и подкислен соляной кислотой. Выпадающее вначале масло быстро затвердевает при размешивании. Получено 1,4 г вещества с т. пл. 145—152°. После двукратной кристаллизации из 40%-ного водного метанола транс-кислота (XIV) имеет постоянную т. пл. 170—171°.

Найдено %: C 65,55; 65,55; H 7,65; 7,50
$C_{13}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 65,52; H 7,53

Найдено: *M* 236,4 (титрованием NaOH)
Вычислено: *M* 238,3

Транс-кислота (XIV) дает положительную реакцию с тетранитрометаном и не гидрируется с окисью платины при обычных условиях.

Цис-2-метилдекалин-1,2-дикарбоновая кислота (XVI)

200 мг цис-кислоты (VI) в растворе 5 мл ледяной уксусной кислоты гидрируются над окисью платины. Поглотился 1 моль водорода (22 мл при 21° и 750 мм). Катализатор отфильтрован и уксусная кислота отогнана в вакууме. Жидкий густой остаток закристаллизовывается при обработке бензолом. После кристаллизации из смеси бензола с петролейным эфиром получено 120 мг чистой цис-кислоты (XVI) с т. пл. 189—190° (с разложением).

Найдено %: C 65,19; 65,29; H 8,46; 8,56
$C_{13}H_{20}O_4$. Вычислено %: C 65,01; H 8,33

Ангидрид цис-2-метилдекалин-1,2-дикарбоновой кислоты (XV)

1. 120 мг цис-кислоты (XVI) кипятят 1,5 часа с 1,5 мл хлористого ацетила. После отгонки хлористого ацетила в вакууме жидкий остаток затвердевает при отгонке летучих примесей в вакууме с бензолом и затем с петролейным эфиром. Получено 100 мг кристаллического предельного цис-ангидрида (XV), который после кристаллизации из петролейного эфира имеет постоянную т. пл. 66—67°.

Найдено %: C 70,15; 70,12; H 8,12; 8,03
$C_{13}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 70,20; H 8,15

2. При гидрировании 300 мг жидкого непредельного цис-ангидрида (IV) в уксусной кислоте над окисью платины получено 240 мг кристаллического вещества с т. пл. 63—66°, которое после кристаллизации из петролейного эфира дает чистый цис-ангидрид (XV) с т. пл. 66—67°, идентичный полученному выше.

Диметиловый эфир цис-2-метил-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты (XVII)

Суспензия 1,0 г цис-кислоты (VI) в эфире обработана избытком эфирного раствора диазометана. После отгонки эфира жидкий продукт реакции перегнан в вакууме и получено 800 мг цис-диэфира (XVII) в виде густого бесцветного масла, не кристаллизующегося при стоянии, с т. кип. 162—163° (5 мм); n_D^{16} 1,4955.

Найдено %: C 67,69; 67,70; H 8,47; 8,53
$C_{15}H_{22}O_4$. Вычислено %: C 67,69; H 8,33

Диметиловый эфир цис-2-метилдекалин-1,2-дикарбоновой кислоты (XVIII)

Аналогично предыдущему при обработке 1,7 г цис-кислоты (XVI) эфирным раствором диазометана после перегонки в вакууме получено 1,5 г цис-диэфира (XVIII) в виде густого не кристаллизующегося при стоянии масла с т. кип. 163—164° (5 мм); n_D^{15} 1,4890.

Найдено %: C 67,46; 67,50; H 8,98; 8,92
$C_{15}H_{24}O_4$. Вычислено %: C 67,17; H 9,01

Транс-2-метил-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновая кислота (XIX)

К раствору 2 г металлического натрия в 60 мл абсолютного метанола прибавляют 700 мг цис-диэфира (XVII) и смесь кипятят в течение 17 час. Метанол отогнан в вакууме, к остатку прибавлено 15 мл воды и раствор кипятят еще 5 час., после чего упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до густой кашицы. Осадок солей отфильтрован, растворен в минимальном количестве воды, профильтрован и подкислен соляной кислотой. Выпавшее масло быстро закристаллизовывалось при размешивании. Получено 600 мг вещества с т. пл. 195—200°. После двукратной кристалли-

зации из 50%-ного водного ацетона получено 400 мг чистой транс-кислоты (XIX) с т. пл. 212—213° (с разложением).

Найдено %: C 65,62; 65,66; H 7,64; 7,81
$C_{13}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 65,52; H 7,53

Гидрирование транс-кислоты (XIX)

200 мг транс-кислоты (XIX) в растворе 5 мл ледяной уксусной кислоты гидрируют над окисью платины. Поглотилось 20 мл водорода (1 моль). Катализатор отфильтрован, растворитель отогнан в вакууме. Остаток при обработке водой дает кристаллическое вещество с т. пл. 180—190°. Попытки кристаллизации его из водного метанола или ацетона не привели к выделению индивидуального продукта. Во всех случаях получался кристаллический продукт с растянутой температурой плавления (180—190°), однако по анализу отвечающий составу транс-2-метилдекалин-1,2-дикарбоновой кислоты (XX).

Найдено %: C 65,29; 65,27; H 8,36; 8,61
$C_{13}H_{20}O_4$. Вычислено %: C 65,01; H 8,33

Диметиловый эфир цис-2-метил-$\Delta^{9,(10)}$-окталин-1, 2-дикарбоновой кислоты (XXI)

К 10 мл смеси двух частей уксусного ангидрида и одной части ледяной уксусной кислоты, насыщенной сухим хлористым водородом, прибавляют 950 мг цис-диэфира (XVII) и раствор нагревают при 60° в течение 1 часа. После отгонки растворителей остаток перегнан в вакууме и получено 750 мг цис-диэфира (XXI) с т. кип. 145—146° (3 мм); n_D^{20} 1,4925.

Найдено %: C 67,38; 67,50; H 8,44; 8,36
$C_{15}H_{22}O_4$. Вычислено %: C 67,69; H 8,33

Транс-2-метил-$\Delta^{9,(10)}$-окталин-1,2-дикарбоновая кислота (XXII)

Аналогично изомеризации цис-диэфира (XVII) из 700 мг цис-диэфира (XXI) получено 500 мг кристаллического продукта с т. пл. 153—158°. После двукратной кристаллизации из 50%-ного водного ацетона и 50%-ного водного метанола чистая транс-кислота (XXII) имеет постоянную т. пл. 173—174° (с разложением).

Найдено %: C 65,39; 65,49; H 7,51; 7,40
$C_{13}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 65,52; H 7,53

Найдено: *M* 234,4 (титрованием NaOH)
Вычислено: *M* 238,3

Транс-кислота (XXII) дает положительную реакцию с тетранитрометаном и не гидрируется с окисью платины при обычных условиях.

ВЫВОДЫ

1. Изучена диеновая конденсация 1-винил-Δ^1-циклогексена (I) с цитраконовым ангидридом (II) и показано, что при этом образуются с общим выходом в 92% орто- и метааддукты (III) и (IV) в соотношении 5 : 1. Омылением цис-ангидридов (III) и (IV) получены отвечающие им цис-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновые кислоты (V) и (VI) и доказано их строение и пространственная конфигурация.

2. Непредельные цис-ангидриды (III) и (IV), а также отвечающие им цис-кислоты (V) и (VI) легко и пространственно избирательно гидрируются над Pt-катализатором в соответствующие предельные соединения (VII), (VIII), (XV) и (XVI), что связано с экранирующим влиянием на двойную связь цис-заместителей при C_1 —C_9.

3. Путем изомеризации цис-диэфиров (IX), (X) и (XVII) при помощи метилата натрия с хорошим выходом получены соответствующие транс-

кислоты (XI), (XII) и (XIX), что может служить удобным методом их синтеза. Гидрирование непредельной транс-кислоты (XIX), в отличие от изомерной транс-кислоты (XI), не имеет пространственно-избирательного характера.

4. Осуществлена изомеризация с перемещением двойной связи цис-диэфиров (IX) и (XVII) в цис-диэфиры (XIII) и (XXI) под влиянием хлористого водорода в смеси уксусного ангидрида и уксусной кислоты. Последующая изомеризация их с метилатом натрия приводит к получению транс-кислот (XIV) и (XXII), содержащих двойную связь между циклами. Эти кислоты, так же как и их эфиры (XIII) и (XXI), не способны гидрироваться с Pt-катализатором в обычных условиях.

5. Конденсация 1-винил-Δ^1-циклогексена с цитраконовым ангидридом независимо от температуры, в пределах 100—230°, проходит по типу экзоприсоединения.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6.IV.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, Т. Д. Нагибина, ЖОХ **23**, 577 (1953)
2. И. Н. Назаров, Т. Д. Нагибина, ЖОХ **18**, 1090 (1948).
3. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, М. В. Куварзина, ЖОХ **22**, 228 (1952).
4. И. Н. Назаров, Т. Д. Нагибина, ЖОХ **23**, 810 (1953).
5. И. Н. Назаров и сотр., Изв. АН СССР, ОХН **1953**, № 5, 901, 920, 929, № 6. 1074, 1091.
6. J. Heer, K. Miescher, Helv., **31**, 219 (1948); W. Bachmann, J. Chemerda, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1468 (1948); W. Bachmann, J. Controulis, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2636 (1951).
7. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, № 6, 1100.
8. K. Alder, H. Vagt, W. Vogt, Ann. **565**, 135 (1949), J. Meek, F. Lorenzi, S. Cristol, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1830 (1949), J. Meek, B. Poon, R. Merrow, S. Cristol, J. Am. Chem. Soc. **74**, 2669 (1952), K. Adler, M. Schumacher, O. Wolf, Ann. **564**, 79 (1949).
9. P. Robins, J. Walker, J. Chem. Soc., **1952**, 642.
10. Синтезы органических препаратов, ч. II, ИЛ, 1949, стр. 570.
11. Н. Хейльброн, Т. Бэнбери, Словарь органических соединений, т. 2, ИЛ, 1949, стр. 763.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 1

И. Н. НАЗАРОВ, В. Ф. КУЧЕРОВ и В. М. АНДРЕЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 5. КОНДЕНСАЦИЯ 1-ВИНИЛ-Δ^1-ЦИКЛОГЕКСЕНА С ДИМЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ МЕЗАКОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Несмотря на большое число работ, посвященных изучению диеновой конденсации с участием транс-диенофилов, только в единичных случаях исследовались их конденсации с винилцикленами. Впервые возможность такой реакции была отмечена на примере конденсации бициклогексенила с фумаровой кислотой [1]. В 1951 г. Бахман и Контролис [2] описали конденсацию мезаконовой кислоты с 1-винил-6-метокси-3,4-дигидронафталином, приводящую к образованию смеси двух структурных транс-изомеров, пространственное строение которых не было доказано (конфигурация при C_{10a}).

COOH, COOH, CH_3, 10^a, CH_3O — CH_3, COOH, COOH, CH_3O

В настоящее время можно считать твердо установленным, что конденсация винилцикленов с транс-диенофилами дает возможность синтеза не только структурных, но и пространственных изомеров, как это уже неоднократно отмечалось при реакциях простейших несимметричных диенов с некоторыми транс-диенофилами [3]. При диеновом синтезе с участием транс-диенофилов вполне равновероятным является различное ориентирование реагирующих компонентов, благодаря чему могут образоваться различные стереоизомерные формы транс-аддуктов:

R_1, ROOC, COOR, R_2 — R_1, COOR, ROOC, R_2

Использование в этой реакции таких несимметричных диенов, как различные винилциклены, может приводить к образованию стереоизомерных форм полициклических соединений с транс-расположением заместителей.

В качестве простейшего примера подобного рода диеновой конденсации нами была изучена реакция 1-винил-Δ^1-циклогексена с метиловым

эфиром мезаконовой кислоты. Оказалось, что при нагревании смеси мезаконового эфира с избытком винилциклогексена (2—2,5 моля) в бензоле при 230—240° в течение 4 час. с выходом свыше 70% образуется жидкий аддукт с примесью небольшого количества димера винилциклогексена. При более низкой температуре (120—140°) реакция идет очень медленно. Последовательной разгонкой в вакууме удалось выделить чистый жидкий аддукт, по анализу отвечающий ожидаемому продукту конденсации $C_{15}H_{22}O_4$. Несмотря на узкий интервал температуры кипения, этот продукт не является однородным и после омыления его 30%-ным водным раствором едкого кали были выделены путем дробной кристаллизации три индивидуальные кристаллические кислоты (I), (II) и (III) в соотношении примерно 7 : 7 : 1.

$CH_3OCO—C—CH_3$ / $H—C—COOCH_3$

аддукт $C_{15}H_{22}O_4$

KOH

7 : 7 : 1

(I) т. пл. 222°　(II) т. пл. 186°　(III) т. пл. 213°　(IIIa)

Четвертого возможного изомера (IIIa), отвечающего кислоте (III) с иным расположением водорода при C_9, выделить при этом не удалось.

Кислота (I) оказалась идентичной транс-1-метил-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоте, полученной нами ранее [4] изомеризацией соответствующего цис-диэфира (IV). При дегидрировании с палладием на угле эта кислота дает 1-метилнафталин.

(IV) → CH_3ONa → (I) → Pd/C → 1-метилнафталин

Кислота (III), образующаяся в небольшом количестве, оказалась идентичной транс-2-метил-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоте, полученной при изомеризации цис-диэфира (V), строение которой было ранее доказано дегидрированием в 2-метилнафталин [4].

(V) → CH_3ONa → (III) → Pd/C → 2-метилнафталин

Транс-кислота (II) при дегидрировании с палладием на угле также дает 1-метилнафталин и, следовательно, она имеет циклическую структуру, аналогичную транс-кислоте (I). В то же время, транс-кислота (II) оказалась отличной от транс-кислоты (VI), содержащей двойную связь между циклами и полученной нами ранее [4] при изомеризации цис-диэфира (VII):

Таким образом, транс-кислоты (I) и (II) имеют одинаковый скелет и отличаются друг от друга не расположением двойной связи, а лишь конфигурацией атомов водорода при C_9.

Для полученных нами трех изомерных транс-кислот (I), (II) и (III) были изучены некоторые химические превращения. Транс-кислота (I) при действии хлористого ацетила легко дает транс-ангидрид (VIII) с т. пл. 67°. Как сама транс-кислота (I), так и ее ангидрид (VIII) легко гидрируются с Pt-катализатором, образуя предельные транс-кислоту (IX) и транс-ангидрид (X). Последний образуется также при действии хлористого ацетила на предельную транс-кислоту (IX). Интересной особенностью гидрирования в этом случае является образование индивидуальных предельных соединений. Такая избирательная пространственная направленность гидрирования может быть наиболее вероятно объяснена наличием сильного одновременного экранирующего влияния карбоксильной группы при C_1 и водорода при C_9, превосходящего экранирующее влияние метильной группы при C_1 и карбоксила при C_2, что соответствует молекулярным моделям по Стюарту. В результате гидрирование соединений (I) и (VIII) должно происходить в транс-положении к водороду при C_9 и карбоксильной группе при C_1, и продукты гидрирования (IX) и (X) должны иметь конфигурацию транс-декалина.

При действии диазометана транс-кислоты (I) и (IX) с количественным выходом дают соответствующие транс-диэфиры (XI) и (XII). Непредельный транс-диэфир (XI) в отличие от подобного диэфира цис-ряда не способен изомеризоваться с перемещением двойной связи в положение между циклами под влиянием кислых реагентов.

Транс-кислоты (II) и (III) при действии хлористого ацетила также легко дают транс-ангидриды (XIII) и (XIV). В этом случае гидрирование как самих транс-кислот, так и их ангидридов с Pt-катализатором происходит

неизбирательно и приводит к трудно разделимой смеси изомеров. Только при гидрировании транс-кислоты (II) из образующейся смеси предельных кислот после обработки хлористым ацетилом удалось выделить индивидуальный предельный транс-ангидрид (XV) с т. пл. 105°, конфигурация которого при C_{10} осталась неустановленной.

В соответствии с молекулярными моделями для транс-кислот (II) и (III) нет предпочтительного экранирования двойной связи заместителями и гидрирование в этом случае идет в обоих возможных направлениях.

Транс-кислота (II) с диазометаном легко дает транс-диэфир (XVI), который, так же как и транс-диэфир (XI), не способен к изомеризации с перемещением двойной связи в положение между циклами, как это имеет место в случае соответствующих эфиров цис-ряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конденсация 1-винил-Δ^1-циклогексена с диметиловым эфиром мезаконовой кислоты

Смесь 30 г диметилового эфира мезаконовой кислоты [т. кип. 80° (5 мм); n_D^{23} 1,4550] [5], 50 г 1-винил-Δ^1-циклогексена и 70 мл криоскопического бензола нагревают в присутствии пирогаллола (0,2 г) в стальной ампуле в атмосфере азота при 230—240° в течение 4 час. После отгонки бензола, избытка винилциклогексена и небольшого количества мезаконового эфира продукт реакции перегнан в вакууме. Получено 48,9 г густого масла с т. кип. 135—150° (3,5 мм); n_D^{20} 1,4998. После двукратной последовательной разгонки в вакууме выделено 37,2 г аддукта с т. кип. 130—134° (2 мм) и n_D^{20} 1,4960. Выход 74%, считая на мезаконовый эфир.

Найдено %: C 67,81, 67,70; H 8,57, 8,57
$C_{15}H_{22}O_4$. Вычислено %: C 67,69; H 8,33

Омыление продукта конденсации

17,5 г аддукта с т. кип. 130—134° (2 мм) кипятят с раствором 30 г едкого кали в 80 мл воды до полного растворения (5 час.) и затем нагревают в стальной ампуле при 130—135° еще в течение 7 час. Коричневый раствор фильтруют с углем и подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на

конго. Выпавшее масло проэкстрагировано эфиром и высушено сульфатом натрия. После отгонки эфира до объема 40—50 мл выкристаллизовалось 3,5 г кислоты с т. пл. 211—212°. При упаривании фильтрата вдвое выделено еще 0,5 г той же кислоты с т. пл. 207—210°. После кристаллизации из 70%-ного водного метанола получено 3,15 г транс-кислоты (I) с т. пл. 221—222°, идентичной с полученной ранее при изомеризации цис-диэфира (IV) [4].

Эфирный маточник после выделения транс-кислоты (I) упарен в вакууме вдвое и выделено 1,4 г транс-кислоты с т. пл. 181—184°. Прибавлением к эфирному фильтрату равного объема петролейного эфира было выделено еще 1,8 г той же кислоты с т. пл. 178—182°. После кристаллизации из 50%-ного водного ацетона получено 3,05 г индивидуальной транс-кислоты (II), т. пл. 185—186° (с разложением).

Найдено %: C 65,67; 65,48; H 7,81; 7,69
$C_{13}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 65,52; H 7,53

Из маточного раствора, остающегося после выделения транс-кислот (I) и (II), при стоянии в течение 2 месяцев при комнатной температуре выкристаллизовалось 2,2 г неоднородного вещества с т. пл. 165—180°, выделить из которого индивидуальных продуктов не удалось. Жидкий остаток, получающийся после отгонки растворителей, растворен в 4 мл эфира и разбавлен равным объемом петролейного эфира. Через два дня из раствора выкристаллизовалось 0,7 г вещества с т. пл. 185—195°, которое после кристаллизации из 50%-ного водного метанола имеет т. пл. 200—205° (0,5 г). При повторной кристаллизации из 50%-ного водного метанола выделено 0,4 г кристаллической транс-кислоты (III) с т. пл. 210—211°, не дающей депрессии с кислотой, полученной ранее при изомеризации цис-диэфира (V) [4].

Дегидрирование транс-кислоты (I)

Смесь 1,1 г транс-кислоты (I) с т. пл. 221—222°, 0,5 г 10%-ного палладия на угле и 20 мл криоскопического бензола нагревают в автоклаве в атмосфере азота при 360—370° в течение 18 час. Катализатор отфильтрован, бензол отогнан и остаток перегнан при атмосферном давлении. Получено 0,43 г углеводорода с n_D^{20} 1,5975; пикрат, полученный из него обычным методом, плавится при 139,5—141° и не дает депрессии с пикратом 1-метилнафталина.

Дегидрирование транс-кислоты (II)

По методике, описанной выше, из 1,0 г транс-кислоты (II) с т. пл. 185—186° получено 0,35 г углеводорода с n_D^{20} 1,6040; приготовленный из него пикрат имеет т. пл. 140—141° и не дает депрессии с пикратом 1-метилнафталина.

Ангидрид транс-1-метил-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты (VIII)

0,5 г транс-кислоты (I) кипятят с 5 мл хлористого ацетила в течение 2 час. После отгонки хлористого ацетила и многократного упаривания остатка с бензолом, а затем с петролейным эфиром выделено 0,44 г кристаллического вещества с т. пл. 63—67°. Кристаллизацией из петролейного эфира получен чистый транс-ангидрид (VIII) в виде ромбических кристаллов с т. пл. 66—67°.

Найдено %: C 70,71; 70,74; H 7,34; 7,35
$C_{13}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 70,92; H 7,28

Омыление транс-ангидрида (VIII) 10%-ной водной щелочью дает с количественным выходом исходную транс-кислоту (I).

Ангидрид транс-1-метилдекалин-1,2-дикарбоновой кислоты (X)

0,2 г транс-ангидрида (VIII) в растворе 5 мл ледяной уксусной кислоты гидрируется над окисью платины. Поглотился 1 моль водорода (25 мл H_2 при 20° и 751 мм). После отгонки уксусной кислоты в вакууме жидкий остаток нацело закристаллизовывается при отгонке с бензолом, а затем — с петролейным эфиром. Кристаллизация из петролейного эфира дает 0,14 г чистого предельного транс-ангидрида (X) с т. пл. 83,5—84,5°.

Найдено %: С 70,12; 69,99; Н 7,95; 7,90
$C_{13}H_{18}O_3$. Вычислено %: С 70,21; Н 8,15

Транс-1-метилдекалин-1,2-дикарбоновая кислота (IX)

1. Раствор 0,4 г транс-кислоты (I) в 10 мл ледяной уксусной кислоты гидрируется над окисью платины. За 3 часа поглотился 1 моль водорода (50 мл H_2 при 26° и 743 мм). После отгонки растворителя в вакууме получен кристаллический продукт с т. пл. 199—205°, из которого кристаллизацией из 50%-ного водного ацетона выделено 0,28 г предельной транс-кислоты (IX) с т. пл. 227—228°, идентичной с образцом, полученным ранее [4].

2. 0,35 г предельного транс-ангидрида (X) кипятят с 3 мл 5%-ного раствора едкого натра в течение 10 мин. Выделившаяся при подкислении кислота после кристаллизации из 50%-ного водного ацетона плавится при 228—229° и является идентичной полученной выше транс-кислоте (IX). При кипячении с хлористым ацетилом предельная транс-кислота (IX) легко дает предельный транс-ангидрид (X) с т. пл. 83—84°.

Диметиловый эфир транс-1-метил-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты (XI)

Суспензия 2,6 г транс-кислоты (I) в 50 мл эфира обработана избытком эфирного раствора диазометана. После отгонки эфира получено кристаллическое вещество (2,6 г) с т. пл. 61—62°. Кристаллизация из небольшого количества петролейного эфира дает чистый транс-диэфир (XI) с постоянной т. пл. 62—63°.

Найдено %: С 67,77; 67,83; Н 8,44; 8,45
$C_{15}H_{22}O_4$. Вычислено %: С 67,69; Н 8,33

Омыление транс-диэфира (XI) 40%-ным водным раствором едкого кали с хорошим выходом дает исходную транс-кислоту (I) с т. пл. 220—221°.

Попытка изомеризации двойной связи в транс-диэфире (XI)

2,0 г транс-диэфира (XI) с т. пл. 62—63° прибавлено к 20 мл смеси двух частей уксусного ангидрида и одной части ледяной уксусной кислоты, насыщенной сухим хлористым водородом, и раствор нагревался при 60° в течение 1,5 час. После отгонки растворителей жидкий остаток перегнан в вакууме и получено 1,5 г густой бесцветной жидкости с т. кип. 161—162° (5 мм) и n_D^{21} 1,4970, которая постепенно полностью закристаллизовывалась. Кристаллизацией из петролейного эфира получено 1,3 г кристаллического вещества с т. пл. 61—63°, оказавшегося идентичным исходному транс-диэфиру (XI).

Диметиловый эфир транс-1-метилдекалин-1,2-дикарбоновой кислоты (XII)

0,6 г предельной транс-кислоты (IX) с т. пл. 228—229° обработано избытком эфирного раствора диазометана, и эфир отогнан. Остающийся жидкий продукт реакции постепенно при охлаждении закристаллизовывался и после промывки на фильтре холодным петролейным эфиром пла-

вился при 46—48° (0,5 г). После кристаллизации из небольшого количества петролейного эфира предельный транс-диэфир (XII) имеет т. пл. 47—48°.

Найдено %: C 67,09; 67,15; H 9,02; 9,02
$C_{15}H_{24}O_4$. Вычислено %: C 67,16; H 9,01

Омыление транс-диэфира (XII) 40%-ным раствором едкого кали дает исходную транс-кислоту (IX) с т. пл. 227—229°.

Ангидрид транс-1-метил-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты (XIII)

0,2 г транс-кислоты (II) с т. пл. 185—186° кипятят с 2 мл хлористого ацетила в течение 2 час. Хлористый ацетил отогнан, а остаток для удаления уксусного ангидрида нагрет в вакууме при 80—85° в течение 30 мин. Жидкий остаток закристаллизовывается при обработке петролейным эфиром при охлаждении. Получено 0,1 г блестящих кристаллов транс-ангидрида (XIII), который после кристаллизации из небольшого количества петролейного эфира имеет т. пл. 90,5—91,5°.

Найдено %: C 70,98; 70,95; H 7,27; 7,39
$C_{13}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 70,92; H 7,28

При омылении 3%-ной водной щелочью транс-ангидрид (XIII) дает исходную транс-кислоту (II) с т. пл. 185—186°.

Гидрирование транс-кислоты (II)

Раствор 1,7 г транс-кислоты (II) в 40 мл метанола гидрируется над окисью платины в присутствии небольшого количества платинохлористоводородной кислоты. Гидрирование идет медленно и за 4 часа поглотилось 173 мл H_2 (1 моль). После отгонки метанола в вакууме остается густое масло, которое частично затвердевает при тщательном растирании с петролейным эфиром. Кристаллический продукт отфильтрован и промыт смесью эфира с петролейным эфиром (1 : 1). Получено 1,0 г вещества с т. пл. 183—190°. После двукратной кристаллизации из 50%-ного водного метанола предельная транс-кислота не имеет резкой температуры плавления (200—203°) и представляет собой смесь стереоизомеров, разделить которые путем кристаллизации не удалось.

Найдено %: C 65,25; 65,05; H 8,34; 8,39
$C_{13}H_{20}O_4$. Вычислено %: C 65,01; H 8,33

Из 0,45 г этой смеси (т. пл. 200—203°) получен ангидрид путем кипячения с 5 мл хлористого ацетила. После отгонки хлористого ацетила получившийся жидкий продукт реакции с большим трудом удалось закристаллизовать при многократном упаривании в вакууме с бензолом и петролейным эфиром. Путем дробной кристаллизации из петролейного эфира получено 0,1 г индивидуального предельного транс-ангидрида (XV), кристаллизующегося в виде блестящих кубиков с т. пл. 104—105°.

Найдено %: C 70,39; 70,42; H 8,31, 8,04
$C_{13}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 70,21; H 8,15

Диметиловый эфир транс-1-метил-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты (XVI)

1,5 г транс-кислоты (II) с т. пл. 185—186° в суспензии эфира обработаны избытком эфирного раствора диазометана. После отгонки эфира жид-

кий остаток перегнан в вакууме и получено 1,4 г транс-диэфира (XVI) в виде густого бесцветного масла с т. кип. 152—153° (4 мм); n_D^{22} 1,4975.

Найдено %: С 67,65; 67,66; Н 8,34; 8,31
$C_{15}H_{22}O_4$. Вычислено %: С 67,69 Н 8,33

При омылении транс-диэфира (XVI) 40%-ным водным раствором едкого кали получается исходная транс-кислота (II) с т. пл. 184—185°.

Попытка изомеризации двойной связи в транс-диэфире (XVI)

1,2 г транс-диэфира (XVI) в растворе 12 мл смеси уксусного ангидрида и уксусной кислоты, насыщенной сухим хлористым водородом, нагревают при 60° в течение 2,5 час. После отгонки растворителей жидкий продукт перегнан в вакууме и получено 0,95 г густого масла с т. кип. 161—162° (6 мм); n_D^{22} 1,4980. При омылении 40%-ным раствором едкого кали получено 0,8 г транс-кислоты, имеющей после кристаллизации из 70%-ного метанола т. пл. 185—186° (0,6 г) и идентичной исходной транс-кислоте (II).

Ангидрид транс-2-метил-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты (XIV)

Смесь 0,15 г транс-кислоты (III) с т. пл. 212—213° и 1,5 мл хлористого ацетила кипятят в течение 1 час. После отгонки хлористого ацетила жидкий продукт реакции нагрет в вакууме при 80—85° в течение 30 мин. Остаток, постепенно кристаллизующийся при обработке петролейным эфиром, промыт на фильтре небольшим количеством холодного петролейного эфира. Получено 0,11 г транс-ангидрида (XIV), который после кристаллизации из петролейного эфира имеет т. пл. 86—87°.

Найдено %: С 70,84; 70,85; Н 7,15; 7,20
$C_{13}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 70,92; Н 7,28

При омылении 3%-ной водной щелочью транс-ангидрид (XIV) количественно дает исходную транс-кислоту (III) с т. пл. 212—213°.

ВЫВОДЫ

1. При конденсации 1-винил-Δ^1-циклогексена с диметиловым эфиром мезаконовой кислоты выделены три изомерные транс-метил-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновые кислоты (I), (II) и (III) в соотношении 7 : 7 : 1, для которых доказано строение и пространственная конфигурация.

2. Транс-кислоты (I) и (II), получающиеся в равном количестве, имеют ортоструктуру и отличаются друг от друга только положением водородного атома при C_9. Получающаяся в небольшом количестве транс-кислота (III) является метаизомером с транс-расположением водорода при C_9 по отношению к соседнему карбоксилу при C_1.

3. Показано, что гидрирование транс-кислоты (I) и отвечающего ей ангидрида (VIII) с окисью платины идет избирательно с образованием индивидуальных соединений (IX) и (X), тогда как транс-кислоты (II) и (III) гидрируются в этих условиях неизбирательно и дают смесь стереоизомеров.

4. Такое пространственно избирательное гидрирование метил-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновых кислот и их производных имеет место лишь в том случае, когда водород при C_9 и карбоксил при C_1 расположены в цис-положении друг к другу, что следует также и из рассмотрения молекулярных моделей.

5. Транс-диэфиры (XI) и (XVI) не способны к изомеризации с перемещением двойной связи в положение между циклами, как это имеет место в случае соответствующих эфиров цис-ряда.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6.IV.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Bergmann, H. Eschinazi, M. Neeman, J. org. Chem., 8, 179 (1943).
2. W. Bachmann, J. Controulis, J. Am. Chem. Soc. 73, 2636 (1951).
3. D. Craig, J. Am. Chem. Soc., 72, 1678 (1950); K. Adler, W. Vogt, Ann. 571, 137 (1951); K. Adler, M. Schumacher, Ann., 571, 93, 108, 122 (1951).
4. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, № 1, 78.
5. G. Jeffery, A. Vogel, J. Chem. Soc., 1948, 664.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 1

М. И. КАБАЧНИК

К ТЕОРИИ ТАУТОМЕРНОГО РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ

ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ НА РАВНОВЕСИЕ КЕТОННЫХ И ИЗОМЕРНЫХ ЦИС-, ТРАНС-ЭНОЛЬНЫХ ФОРМ

В работах последних лет мы показали, что теория кислотоосновного протолитического равновесия применима к прототропному таутомерному равновесию [1]. Пользуясь этой теорией, удалось вывести важные количественные соотношения, характеризующие таутомерное кетоэнольное равновесие. В основу количественных расчетов было положено представление об ионизационном протолитическом механизме таутомерного превращения, высказанное в разное время и в разной форме рядом авторов, особенно Педерсеном [2].

Многочисленные данные исследований таутомерного кетоэнольного равновесия в растворах свидетельствуют о том, что оно является кислотоосновным равновесием двух кислот — кетона и энола, образующих при ионизации одни и те же, общие им обеим, анионы энолятного строения. Переход протона от кетона к энолу и обратно осуществляется при участии третьих молекул-переносчиков протона S, способных к обратимому присоединению протона.

$$\begin{matrix}-\text{C}=\text{O}\\ |\\ -\text{C}-\text{H}\\ |\end{matrix} + \text{S} \rightleftarrows \begin{matrix}-\text{C}-\text{O}^-\\ \|\\ -\text{C}\\ |\end{matrix} + \text{HS}^+ \rightleftarrows \begin{matrix}-\text{C}-\text{OH}\\ \|\\ -\text{C}\\ |\end{matrix} + \text{S}.$$

Роль переносчиков протона (S) могут играть любые частицы, обладающие сродством к протону. Это могут быть молекулы растворителя, если они обладают основными свойствами (вода, спирты, эфиры), анионы растворителей (OH-анионы в воде, ацетатанионы в растворе уксусной кислоты, обладающие как известно, сильными основными свойствами); это могут быть также молекулы любых оснований, присутствующих в растворе (пиридин, амины и т. п.). Наконец, в апротных растворителях, таких как бензол, сероуглерод, углеводороды, роль переносчиков протона S могут играть сами молекулы кетоэнола, в меру их способности присоединять протон. Во всех случаях роль частиц S одна и та же — снять протон с одного места органической молекулы (например с метиленовой группы кетона) и затем присоединить протон к другому месту образовавшегося аниона (например к кислороду энолятаниона), и обратно.

В одной из стадий таутомерного превращения процесс протекает с перенесением реакционного центра [3]. Именно при протолизе кетонной формы анионный заряд возникает не на атоме углерода, от которого отходит протон, а на атоме кислорода, находящемся на другом конце

$$\begin{matrix}-\text{C}=\text{O}\\ |\\ -\text{CH}-\text{H} + \ddot{\text{S}}\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}-\text{C}-\text{O}^-\\ \|\\ -\text{CH}\end{matrix} + \text{HS}^+$$

сопряженной системы H — C — C = O. Также при рекомбинации ионов в сторону образования кетонной формы

$$-C-O^- \quad \| \quad -CH + H-S^+ \longrightarrow \begin{matrix} -C=O \\ | \\ -CH-H \end{matrix} + S$$

протон присоединяется не к атому кислорода, на котором сосредоточен (или почти сосредоточен) анионный заряд, но к атому углерода, находящемуся на другом конце сопряженной системы $^-O - C = C$.

Ионизация энольной формы и обратная рекомбинация ионов в сторону энольной формы протекают без перенесения реакционного центра: ионный заряд возникает и затем погашается на том же атоме молекулы, от которого отходит, и затем вновь присоединяется протон. Протолиз энольной формы протекает быстро; протолиз кетонной формы протекает медленно (псевдокислота).

С физико-химической стороны таутомерное кетоэнольное равновесие является сложным случаем кислотоосновного протолитического равновесия в растворе; оно отличается от обычного кислотоосновного равновесия, во-первых, тем, что одному роду анионов соответствует не одна кислота, как обычно, но две кислоты, и, следовательно, анион обладает двумя различными константами основности (при присоединении протона в двух различных местах аниона), и, во-вторых, тем, что одна из кислот, участвующих в равновесии (именно кетонная форма), является псевдокислотой, ионизация которой протекает медленно. В остальном таутомерное кетоэнольное равновесие подчиняется тем же закономерностям, что и ионизационное равновесие обычных слабых кислот.

Приведенное представление о таутомерном кетоэнольном равновесии, несомненно, применимо и к другим видам прототропного равновесия веществ кислого характера. Отметим, что псевдокислотность не является обязательным признаком таутомерного равновесия кислот: в лактимлактамной таутомерии, например, обе формы являются истинными кислотами. Отметим также, что подобного рода представления должны быть применимы и к прототропной таутомерии веществ основного характера. В этом случае переход протона сопровождается образованием не общего аниона, но общего катиона, который возникает из обеих таутомерных форм в результате присоединения протона к каждой из них по разным концам сопряженной системы атомов. Это имеет место, например, в амидинной таутомерии:

$$\begin{matrix} | \\ -C=N \\ | \\ -N-H \end{matrix} + HS \rightleftarrows \begin{matrix} | \\ -C=NH \\ | \quad + \\ -N-H \end{matrix} + S^- \rightleftarrows \begin{matrix} | \\ -C-NH \\ \| \\ -N \end{matrix} + HS.$$

Можно думать, что по подобному механизму протекает и таутомерное кетоэнольное превращение в кислых средах (например, в растворе серной кислоты [4]) или вообще при кислотном катализе кетоэнольного превращения. Мы полагаем, что закономерности, найденные на примере кетоэнольного равновесия, носят общий характер и с теми или иными поправками могут быть распространены на другие примеры таутомерии.

Применение теории кислотоосновного протолитического равновесия к тройной буферной системе (КН — кетон; ЭН —энол):

$$KH + S \rightleftarrows Э^- + HS^+ \rightleftarrows ЭH + S,$$

как мы показали, для разбавленных растворов приводит к простым соотношениям между константой таутомерного равновесия K_{TS} и константами ионизации или константами протолиза кетона и энола, как кислот

$$\mathbf{K}_{TS} = \frac{[ЭН]}{[КН]} = \frac{K_{KS}}{K_{ЭS}} = \frac{K'_{KS}}{K'_{ЭS}} = \frac{K_k}{K_э} \cdot \frac{f_{KS}}{f_{ЭS}}, \qquad (1)$$

здесь [ЭН] и [КН] — концентрации таутомерных форм; K_{KS} и $K_{ЭS}$ — константы ионизации кетона и энола в растворителе S; K'_{KS} и $K'_{ЭS}$ — соответствующие константы протолиза основанием S; K_k и $K_э$ — термодинамические константы кислотности, а f_{KS} и $f_{ЭS}$ — коэффициенты активности*.

Константа таутомерного равновесия равна отношению констант ионизации кетонной и энольной форм в данном растворителе (а также констант протолиза); она равна также отношению термодинамических констант кислотности кетона и энола, умноженному на отношение коэффициентов активностей. Отношение термодинамических констант кислотности не зависит от природы растворителя; его можно назвать «термодинамической константой» таутомерного равновесия $\mathbf{K}_t$

$$\mathbf{K}_t = \frac{K_k}{K_э}, \qquad (2)$$

Она характеризует «энолизируемость» кетоэнола безотносительно растворителя. Чем больше константа кислотности кетона и чем меньше константа кислотности энола, тем выше «энолизируемость» данного кетоэнола.

В отношении $f_{KS} / f_{ЭS}$ выражено влияние растворителя на таутомерное кетоэнольное равновесие, его «энолизирующая способность». Важнейшим фактором здесь является характер сольватации данным растворителем кетонной и энольной форм. Чем лучше сольватирует растворитель энольную форму (не диссоциированную молекулу), тем относительно ниже ее коэффициент активности и тем выше энолизация в данном растворителе, и обратно.

Положение равновесия в каждом случае определяется действием обоих факторов: и «энолизируемости» кетоэнола, измеряемой величиной $\mathbf{K}_t$, и «энолизирующей способности» растворителя $f_{KS} / f_{ЭS}$, зависящей от относительной сольватации форм. Положение таутомерного равновесия оказывается смещенным всегда в сторону менее кислой в данной среде формы.

При очень малых величинах $\mathbf{K}_t$ (константа кислотности кетона намного меньше энола) вещество практически полностью кетонизировано во всех растворителях. К веществам этого типа относится, например, ацетон ($\mathbf{K}_{T,\,H_2O} = 2{,}5 \cdot 10^{-6}$); в водном растворе ацетона содержится 0,00025% энольной формы; в гексане — наиболее «энолизирующем» растворителе — содержание энольной формы ацетона не должно превышать 0,06%. При очень больших значениях $\mathbf{K}_t$ (константа кислотности кетонной формы во много раз превосходит таковую энольной формы) вещество во всех растворителях представляет почти 100%-ный энол. К веществам второго типа относится, например, димедон, практически нацело энолизированный.

При промежуточных значениях $\mathbf{K}_t$ положение таутомерного равновесия существенно зависит от природы растворителя, смещающего равновесие в сторону лучше сольватируемой формы. При $\mathbf{K}_t = 1$, т. е. когда $K_k = K_э$, положение равновесия целиком определяется относительной сольватацией форм. Если расположить растворители в ряд по их энолизирующей способности (что лишь приблизительно совпадает с рядом, расположенным по величине диэлектрической постоянной), то оказывается,

* При активностях, отнесенных к стандартному состоянию, единому для всех растворителей.

Таблица

Величины K_{TS} для некоторых кетоэнолов по Мейеру [5]

Вещество \ Растворитель	H_2O	HCOOH	67% CH_3OH	CH_3COOH	CH_3OH	CH_3COCH_3	$CHCl_3$	C_2H_5OH	$CH_3COOC_2H_5$	C_6H_6	$C_6H_5CH_3$	$(C_2H_5)_2O$	CS_2	C_6H_{14}
$CH_3COCH_2COOC_2H_5$	0,004	0,011	0,023	0,061	0,074	0,08	0,089	0,13	0,15	0,22	0,26	0,43	0,73	1,00
$CH_3COCH_2CONHC_6H_5$	—	—	0,026	0,076	0,09	—	0,09	0,18	0,33	0,15	0,19	0,80	—	—
$C_6H_5COCH_2COOCH_3$	0,008	0,028	0,046	0,16	0,16	0,18	0,18	0,32	0,33	0,45	0,62	0,90	1,6	2,2
COCH$_3$, O	—	0,15	0,25	0,50	0,55	—	—	0,92	0,95	—	—	2,6	—	—
COC$_6$H$_5$, O	—	—	—	—	0,87	0,85	—	1,7	2,0	—	—	6,5	—	—
$CH_3COCH_2COCH_3$	0,22	—	0,90	2,8	2,6	2,2	3,8	4,0	3,1	5,7	7,0	16	15	12
$C_6H_5COCH_2COCH_3$	—	2,3	2,5	8	9	10	13	14	—	—	—	—	—	—
$(C_6H_5CO)_2CHCOCH_3$	—	—	—	6	6	—	—	10	—	-	30	—	—	—
$C_6H_5COCH_2COC_6H_5$	—	4	—	24	22	—	—	40	—	—	—	—	—	—

что в более полярных растворителях менее сольватированные энольные формы оказываются более сильными кислотами, чем им соответствующие кетонные формы; этому соответствуют малые величины констант равновесия $\mathbf{K}_{TS}$. При переходе к менее полярным растворителям, лучше сольватирующим энольные формы, это различие сначала сглаживается (константа равновесия проходит через единицу; $K_{KS} = K_{ЭS}$), а затем более сильными кислотами становятся кетонные формы ($\mathbf{K}_{TS} > 1$). В таблице на стр. 101 приведены данные Мейера [5], иллюстрирующие это положение.

В таблице жирной ломаной линией отделяется область, в которой энольные формы кислее кетонных (левая верхняя часть таблицы), от области, в которой кетонные формы кислее энольных (правая нижняя часть таблицы).

Влияние растворителя на положение таутомерного кетоэнольного равновесия может быть учтено количественно. Именно, применение к кетоэнольному равновесию, как равновесию протолитическому кислотоосновному, известной формулы Бренстеда [6]

$$pK_{AS_1} = pK_{AS_2} + \text{const}^*, \quad (3)$$

с учетом тех правил, которые были сформулированы Измайловым [7], привело к важному соотношению (4)

$$p\mathbf{K}_{TS_1} = p\mathbf{K}_{TS_2} + \text{const}', \quad (4)$$

справедливому для всех кетоэнолов в любых двух растворителях S_1 и S_2 и хорошо подтверждающемуся опытными данными. Из этой формулы следует, что величина $f_{KS}/f_{ЭS}$, характеризующая энолизирующую способность растворителя, сохраняет постоянное значение для всех кетоэнолов. Константа эта характерна для каждого растворителя по отношению к данному классу таутомерных веществ (в рассматриваемом случае — классу кетоэнолов).

Путем простых преобразований [8] формула (4) приводит к известной формуле Мейера

$$\mathbf{K}_{TS} = \mathscr{E} \cdot \mathscr{L}, \quad (5)$$

выведенной им в свое время эмпирическим путем [9].

По Мейеру, мерой энолизируемости кетоэнола является величина $\mathscr{E}$, равная отношению константы равновесия данного кетоэнола к константе равновесия ацетоуксусного эфира в том же растворителе. Величина $\mathscr{L}$ является мерой энолизирующей способности растворителя; она равна константе равновесия ацетоуксусного эфира в данном растворителе. Можно показать, что константа $\mathscr{E}$ формулы Мейера равна отношению термодинамических констант равновесия данного кетоэнола ($\mathbf{K}_t$) и ацетоуксусного эфира ($\mathring{\mathbf{K}}_t$).

$$\mathscr{E} = \mathbf{K}_t / \mathring{\mathbf{K}}_t. \quad (6)$$

Эта величина, естественно, не зависит от природы растворителя. Константа $\mathscr{L}$ Мейера также легко выражается через физико-химические константы кетонной и энольной форм в данном растворителе

$$\mathscr{L} = \mathring{\mathbf{K}}_t \cdot \frac{f_{KS}}{f_{ЭS}}. \quad (7)$$

Таким образом, константы формулы Мейера отличаются от констант формулы (1) на постоянный множитель $\mathring{\mathbf{K}}_t$.

Опыт подтверждает приведенные представления. Кетонные и энольные формы, как кислоты, могут быть оттитрованы в растворе, например потенциометрически, и их константы ионизации могут быть таким образом определены. Исследование, проведенное Кабачником и Иоффе [10], подтвердило применимость к кетонным и энольным формам, как кисло-

* $pK = -\log K$.

там, формулы Бренстеда (3). Именно, потенциометрическим методом (стеклянный электрод) были определены эмпирические константы ионизации ряда равновесных кетоэнолов ($K_{\text{Кэ, S}}$) в водном растворе и в растворе 70%-ного диоксана. Эти эмпирические константы ионизации связаны с соответствующими константами чистых форм соотношением

$$K_{\text{Кэ, S}} = \frac{K_{\text{KS}} K_{\text{эS}}}{K_{\text{KS}} + K_{\text{эS}}}\,. \qquad (8)$$

Затем были определены бромометрически по Мейеру — Дикману константы равновесия $\mathbf{K}_{\text{TS}}$, и отсюда вычислены константы ионизации отдельных форм; они вычисляются из эмпирических констант ионизации равновесной смеси ($K_{\text{Кэ, S}}$) и констант таутомерного равновесия ($\mathbf{K}_{\text{TS}}$) по формулам:

$$K_{\text{KS}} = K_{\text{Кэ, S}} (\mathbf{K}_{\text{TS}} + 1); \quad (9) \qquad K_{\text{эS}} = K_{\text{Кэ, S}} \frac{\mathbf{K}_{\text{TS}} + 1}{\mathbf{K}_{\text{TS}}}\,. \qquad (10)$$

Как оказалось, в водном растворе энольные формы в большинстве являются более сильными кислотами, чем кетонные. Однако в растворе 70%-ного водного диоксана отношения часто оказываются обратными. Так, например, в этом растворителе кетонная форма бензоилацетона ($K_{\text{KS}} = 1{,}3 \cdot 10^{-10}$) оказывается кислее энольной ($K_{\text{эS}} = 3{,}05 \cdot 10^{-11}$). Значения р$K_{\text{AS}}$ кетонных и энольных форм в воде и водном диоксане хорошо отвечают линейной зависимости, соответствующей формуле (3).

Эмпирическая кислотность раствора в основном определяется менее кислой формой, положение же равновесия — отношением констант ионизации обеих форм. Таким путем разрешается давно волновавший химиков вопрос о связи кислотности растворов кетоэнолов, их энолизируемости и сольватации форм.

Приведенные выше расчеты таутомерного равновесия, однако, могут служить для его характеристики лишь в первом приближении. В этих расчетах оно рассматривалось вне связи с возможной цис-транс-изомерией энолов, которая в действительности имеет место. В некоторых случаях, как при формилфенилуксусном эфире, обе стереоизомерные формы энола (I и II) удалось изолировать [11]; цис-форма (α-форма) характеризуется способностью давать окрашивание с хлорным железом и образовывать характерный медный комплекс; транс-форма (γ-форма) этой способности лишена; в то же время обе формы легко реагируют с бромом, что их обеих характеризует, как формы энольные

```
C6H5 — C —COOC2H5        C6H5 — C — COOC2H5
       ||                       ||
  H — C — OH              HO — C — H
      (I)                      (II)
 α-эфир, жидкий          γ-эфир, т. пл. 110°
```

По Сиджвику [12] есть все основания полагать, что известная энольная форма ацетоуксусного эфира с т. кип. 33° (2 мм) является цис-формой (III), а не транс-формой (IV), причем строение ее характеризуется наличием внутримолекулярной водородной связи:

```
CH3         H               CH3         COOC2H5
   \       /                   \       /
    C  =  C                     C  =  C
   /       \                   /       \
  O         C — OC2H5         O         H
   \       //                  \
    H · · O                     H
     (III)                      (IV)
```

Как внутрикомплексное соединение цис-энольная форма ацетоуксусного эфира обладает пониженной температурой кипения (кетоформа кипит при 40—41° и 2 мм), хуже растворяется в воде, чем кетонная форма (приблизительно в 20 раз), ее спектр комбинационного рассеяния [13] характерен для соединения с внутримолекулярной водородной связью. Равновесный ацетоуксусный эфир содержит, наряду с цис-энольной, также и транс-энольную форму [14]. Ряд примеров существования энольных форм в транс-конфигурации установил Хенека на основании неспособности этих энольных форм к реакции с хлорным железом [15].

Таким образом, есть все основания полагать, что в растворах кетоэнолов в равновесии находятся три формы: кетонная, цис-энольная и транс-энольная. Равновесие цис- и транс-энольных форм должно существенным образом зависеть от природы растворителя. Поскольку цис-формы имеют строение внутрикомплексное (внутримолекулярная водородная связь) и, следовательно, лучше растворимы в неполярных растворителях, а транс-формы обладают свободной гидроксильной группой и лучше растворяются в полярных растворителях, то можно ожидать, в соответствии с правилом Вант Гоффа — Димрота, что полярные растворители должны смещать равновесие в сторону транс-форм, а неполярные — в сторону менее полярных цис-форм. В тех случаях, когда цис-транс-изомеры удалось изолировать, так оно в действительности и оказалось: транс-энольная форма формилфенилуксусного эфира, кристаллизующаяся из водного раствора, перегруппировывается в цис-форму при переводе ее в гидрофобный растворитель (гексан, сероуглерод [11, 16]). Раствор формилфенилуксусного эфира в метиловом или этиловом спиртах содержит в основном транс-энольную форму, так как не дает реакции с хлорным железом [11].

Однако при рассмотрении равновесия всех трех форм: кетонной и цис- и транс-энольных, отношения становятся менее ясными. Как впервые указали Арндт, Лёве и Гинкок [17], можно было ожидать, что неполярные растворители должны смещать равновесие в сторону наименее полярной, хорошо сольватируюейся гидрофобными растворителями—цис-энольной формы; это наблюдается в действительности. Но полярные растворители, согласно этим авторам, должны смещать равновесие в сторону наиболее сольватируемой полярными растворителями транс-энольной формы. На самом деле полярные растворители смещают равновесие в сторону кетонной формы. Вопрос «почему не транс-энол?» — явился предметом обстоятельного рассмотрения указанных авторов. Они видят разрешение противоречия в допущении гидратации кетонных форм в водной среде с образованием гидратов (α-гликолей) и, соответственно, полуацеталей в среде спиртов. Эти гидраты или полуацетали могут образовываться также и из энольных форм в результате присоединения воды или спирта. Гидратные или полуацетальные формы кетонов должны сольватироваться полярными растворителями лучше транс-энолов; поэтому полярные растворители смещают равновесие не в сторону транс-энольных форм, а в сторону кетонных (гидратных, полуацетальных) форм. Подтверждение этого предположения авторы видят в том, что для некоторых кетонов гидратные формы устойчивы и выделены, а для формилфенилуксусного эфира известен метиловый полуацеталь [18].

С объяснением Арндта, Лёве и Гинкока, однако, трудно согласиться. Во-первых, смещение равновесия в сторону кетонных форм вызывают не только вода и спирты, но и другие полярные растворители. Как видно из таблицы, содержание кетонной формы любого кетоэнола в растворе ацетона всегда выше, чем в растворе этилового спирта. Этот факт трудно согласовать с гипотезой образования гидратов или полуацеталей. Во-вторых, существенно отметить, что именно в тех случаях, когда образование гидратов или полуацеталей действительно имеет место, наблюдаются отклонения от правила Мейера [19], в то время как, согласно Арндту с со-

трудниками, образование гидратов или полуацеталей призвано объяснить соблюдение этого правила. Далее, приведем справедливое замечание Бригглеба и Штромейера [20], отметивших, что мнению Арндта с сотрудниками противоречит тот факт, что многие кетоэнолы (не только циклические, но и с открытой цепью, как, например, малоновый альдегид) содержат в водном растворе больше 90% энольной формы (скорее всего — транс) и, следовательно, не образуют гидратов кетонных форм. Наконец, если образование гидратов кетонных форм, находящихся в равновесии с энольными формами, действительно определяет смещение равновесия в сторону кетонных форм в водной или спиртовой среде, то повышение давления должно еще больше смещать равновесие в сторону гидратных кетонных форм (т. е. в сторону уменьшения общего числа молекул). Однако по исследованию Кабачника, Якушкиной и Кисляковой [21] в водном растворе ацетоуксусного эфира повышение давления до 3000 атм смещает равновесие хотя и незначительно, но в сторону энольных (скорее всего — транс) форм.

Из всего сказанного следует, что образование гидратов или полуацеталей не является причиной смещения таутомерного равновесия в полярных растворителях в сторону кетонных форм. Действительные причины этого явления следует искать не в побочных реакциях, осложняющих процесс таутомерного превращения, но в самом основном процессе, связанном с сольватацией форм и их ионизацией.

Мы полагаем, что таутомерное равновесие цис- и транс-энольных и кетонных форм также является кислотоосновным протолитическим равновесием; от рассмотренного выше оно отличается тем, что в равновесии находятся не две кислоты (кетон и энол), а три: кетон, цис-энол и транс-энол, причем превращение цис-энольной формы в транс-энольную протекает через кетонную форму. Если рассмотреть процесс снятия протона с кетонной формы протофильной частицей S, то окажется, что в зависимости от пространственного расположения обеих карбонильных групп кетонной формы β-дикарбонильного соединения, возникающего в процессе свободного (или заторможенного) вращения вокруг C — C-связи, может образоваться анион, соответствующий по строению либо цис-, либо транс-форме:

цис-анион

транс-анион

Сложное кислотоосновное равновесие в растворе кетоэнола следует изобразить схематически так:

$$Э_цH + S \rightleftarrows Э_ц^- + HS^+ \rightleftarrows KH + S \rightleftarrows Э_т^- + HS^+ \leftrightarrows Э_тH + S$$

$Э_цH$ и $Э_тH$ — цис- и транс-энолы, а $Э_ц^-$ и $Э_т^-$ — соответствующие анионы. Для такого равновесия можно написать константы ионизации энольных форм по Бренстеду

$$K_{Э_цS} = \frac{[Э_ц^-]\,(HS^+)}{[Э_цH]} = \frac{(Э_ц^-)\,(HS^+)}{(Э_цH)}\,\frac{f_{Э_цS}}{f_{Э_ц^-S}} = K_{Э_ц}\,\frac{f_{Э_цS}}{f_{Э_ц^-S}} \qquad (11)$$

$$K_{Э_т S} = \frac{[Э_т^-]\,(HS^+)}{[Э_т H]} = \frac{(Э_т^-)\,(HS^+)}{(Э_т H)}\,\frac{f_{Э_т S}}{f_{Э_т^- S}} = K_{Э_т}\,\frac{f_{Э_т S}}{f_{Э_т^- S}} \qquad (12)$$

(в круглых скобках изображены активности, в квадратных — концентрации). Для кетонной формы можно написать две константы ионизации: в сторону цис-аниона и в сторону транс-аниона:

$$K_{К_ц S} = \frac{[Э_ц^-]\,(HS^+)}{[KH]} = \frac{(Э_ц^-)\,(HS^+)}{(KH)}\,\frac{f_{KS}}{f_{Э_ц^- S}} = K_{К_ц}\,\frac{f_{KS}}{f_{Э_ц^- S}}\,. \qquad (13)$$

$$K_{К_т S} = \frac{[Э_т^-]\,(HS^+)}{[KH]} = \frac{(Э_т^-)\,(HS^+)}{(KH)}\,\frac{f_{KS}}{f_{Э_т^- S}} = K_{К_т}\,\frac{f_{KS}}{f_{Э_т^- S}}\,. \qquad (14)$$

Отсюда следует:

$$\mathbf{K}_{TS} = \frac{[Э_т H]}{[Э_ц H]} = \frac{K_{Э_ц S} K_{К_т S}}{K_{Э_т S} K_{К_ц S}} = \frac{K_{Э_ц} K_{К_т}}{K_{Э_т} K_{К_ц}}\,\frac{f_{Э_ц S}}{f_{Э_т S}}\,. \qquad (15)$$

Константа таутомерного цис-транс-энольного равновесия зависит не только от констант ионизации этих форм, но и от отношения константы ионизации кетонной формы в сторону цис-аниона к константе ионизации в сторону транс-аниона. И здесь константа равновесия определяется произведением двух факторов: «термодинамической константы равновесия», не зависящей от природы растворителя

$$\mathbf{K}_\tau = \frac{K_{Э_ц} K_{К_т}}{K_{Э_т} K_{К_ц}} \qquad (16)$$

и фактора сольватации $f_{Э_ц S}/f_{Э_т S}$.

Влияние термодинамической константы равновесия таково, что чем относительно выше константа кислотности транс-энольной формы, и чем ниже константа кислотности кетона в сторону транс-аниона, тем больше равновесие смещено в сторону цис-энольной формы, и наоборот. Влияние же растворителя таково, что чем относительно лучше сольватируется транс-энольная форма, тем ниже ее коэффициент активности, тем больше равновесие смещается в сторону транс-формы, и наоборот.

Одновременное действие обоих факторов характеризует положение равновесия цис- и транс-энольных форм.

$$\mathbf{K}_{TS} = \mathbf{K}_\tau\,\frac{f_{Э_ц S}}{f_{Э_т S}}\,. \qquad (17)$$

Отметим, что в выражение для константы K_{TS} не входит коэффициент активности кетонной формы; другими словами, отношение концентраций энольных форм (цис и транс) в любом растворителе не зависит от сольватации кетонной формы этим растворителем, но зависит от относительной сольватации самих цис-, транс-энольных форм.

Экспериментальное (бромометрическое) определение содержания энольной формы в растворе дает сумму концентраций цис- и транс-энольных форм, а эмпирическая константа таутомерного кетоэнольного равновесия равна

$$\mathbf{K}_{TS} = \frac{[Э_ц H] + [Э_т H]}{[KH]}\,. \qquad (18)$$

Легко показать, что эта константа

$$\mathbf{K}_{TS} = \frac{K_{K_цS}}{K_{Э_цS}} + \frac{K_{K_тS}}{K_{Э_тS}}. \quad (19)$$

Если одна из форм, например транс-энольная, резко превосходит по константе ионизации две другие, то можно пренебречь членом, в который константа ионизации этой формы входит в знаменатель, и константа равновесия определится отношением констант ионизации кетонной и второй энольной (цис) форм, т. е. формулой (1).

Развитые выше представления позволяют понять наблюдающиеся на опыте отношения. Рассмотрим в качестве примеров ацетоуксусный эфир и ацетилацетон. Надо полагать, что транс-энольные формы ацетоуксусного эфира или ацетилацетона являются более сильными кислотами: чем цис-энольные формы. Они должны характеризоваться более высокими термодинамическими константами кислотности и лучшей сольватируемостью полярными растворителями. Цис-энольные формы являются более слабыми кислотами; полярные растворители сольватируют их хуже, чем неполярные. Это следует из наличия у цис-энольных форм внутримолекулярной водородной связи, стабилизирующей недиссоциированную молекулу и придающей ей свойства внутрикомплексного соединения, лучше сольватирующегося неполярными растворителями.

Опыты, описанные в статье Эйстерта, Арндта, Лёве и Айка [22] подтверждают эти положения: в эфирном растворе, содержащем преимущественно цис-энольную форму, ацетилацетон лишь очень медленно метилируется диазометаном с образованием эфира цис-энола; в метилово-спиртовом растворе, в котором должно присутствовать много транс-энольной формы, реакция ацетилацетона с диазометаном протекает быстро с образованием смеси цис- и транс-эфира.

Что же касается до кетонных форма, то у ацетоуксусного эфира во всех растворителях, кроме гексана, кетонная форма является более слабой кислотой, чем энольные. Для ацетилацетона это справедливо лишь для водного раствора и других растворов в сильно полярных растворителях. Уже в метилово-спиртовой среде кетонная форма оказывается более сильной кислотой, чем энольные (или, по крайней мере, чем цис-энольная) формы (см. таблицу). Сольватируются кетонные формы лучше полярными растворителями, чем неполярными, однако последними — достаточно хорошо, не хуже цис-энольных форм. Так можно думать на основании того, что для ацетоуксусного эфира содержание кетонной формы почти во всех растворителях больше, чем в парах (по данным Бриглеба и Штромейера [20]) при 20° в газовой фазе содержится 48,0% кетонной формы ацетоуксусного эфира ($\mathbf{K}_T = 1{,}1$); для ацетилацетона содержание кетонной формы во всех растворителях от воды до толуола (см. таблицу) больше, чем в газовой фазе (по Бриглебу и Штромейеру — в газовой фазе при 20° содержится 6,3% кетонной формы) ($\mathbf{K}_T = 14{,}9$) и лишь в растворе эфира и сероуглерода содержание кетонной формы приблизительно такое же, что и в газовой фазе.

В любых растворителях транс-энольной формы должно быть в равновесии немного (поскольку высока ее термодинамическая константа кислотности). В неполярных растворителях равновесие должно смещаться в сторону цис-энольной формы: сольватируется в этих средах она лучше, и различие в кислых свойствах ее и кетонной формы у ацетоуксусного эфира сглаживается, а у ацетилацетона — обращается. Это смещение равновесия в неполярных растворителях в сторону цис-энольной формы наблюдается и на опыте. В полярных растворителях равновесие должно смещаться в сторону транс-энольной и кетонной форм, как лучше сольватированных. При этом благодаря высокой константе кислотности (термодинамической) транс-энольной формы равновесная концентрация ее не-

велика. В растворе, в основном, содержится кетонная форма. Однако энольная фракция раствора должна быть сильно обогащена транс-формой. Так оно в действительности и есть. Водный равновесный раствор ацетоуксусного эфира содержит 0,4% энольной формы, но он не сразу дает реакцию с хлорным железом, характерную для цис-формы, а спустя некоторое время, необходимое для таутомерного превращения. Следовательно, эти 0,4% состоят, в основном, из транс-формы.

Повышение давления должно смещать равновесие в сторону наиболее сольватирующейся формы. В водном растворе (и в в других полярных растворителях) таковой является транс-энольная форма. В действительности, по нашим данным, при повышении давления содержание энольной формы (транс!) в водном растворе повышается (до 1,63% [21]). В растворе хлороформа или толуола наиболе сольватированной формой является кетонная форма. Следовательно, повышение давления должно смещать равновесие в этих растворах в сторону кетонной формы. Опыт показывает, что при 3000 атм содержание энольной формы понижается с 9 и 25 до 7 и 22% соответственно.

Таким образом, на основании представления о таутомерном равновесии, как о равновесии кислотоосновном протолитическом, можно предложить удовлетворительное объяснение наблюдаемым на опыте взаимоотношениям кетонных и цис- и транс-энольных форм. Это представление может служить основой для постановки новых исследований.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрено таутомерное кетоэнольное равновесие в растворах с точки зрения теории протолитического кислотоосновного равновесия.

2. Показано, что в растворах кетоэнолов с открытой цепью в равновесии участвуют 3 кислоты: кетонная, цис-энольная и транс-энольная формы, которым соответствуют 2 аниона: цис-энолят и транс-энолят.

3. Предложено объяснение свойств таких растворов с точки зрения теории кислотоосновного равновесия.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
13.III.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник, ДАН 83, 407 (1952).
2. K. J. Pedersen, J. Phys. Chem. 37, 751 (1933); 38, 581, 593, 601 (1934).
3. А. Н. Несмеянов, Уч. зап. МГУ 132, 5 (1950).
4. G. Schwarzenbach, ch. Wittwer, Helv. 30, 659 (1947).
5. K. H. Meyer, Ber. 45, 2846 (1912).
6. J. N. Brönsted, Z. phys. Chem. A 169, 32 (1934).
7. Н. А. Измайлов, ЖФХ 24, 321 (1950).
8. М. И. Кабачник, ДАН 83, 859 (1952).
9. K. H. Meyer, Ber. 47, 826 (1914).
10. М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, ДАН 91, 833 (1953).
11. W. Wislicenus, Ann. 413, 222 (1917); W. Dieckmann, Ber. 50, 1375 (1917).
12. N. V. Sidgwick, J. chem. Soc. 127, 907 (1925); P. Nachod, Z. phys. Chem. A182, 208 (1938).
13. K. W. F. Kohlrausch, W. Pongratz, Ber. 67, 1473 (1934).
14. L. Knorr, Ber. 44, 1154 (1911).
15. H. Henecka, Ber. 81, 192 (1948).
16. H. Kaufmann, Ber. 58, 219 (1925).
17. F. Arndt, L. Loewe, R. Ginkök, Rev. Fac. Sci. Istanbul (A) 11, 147 (1946).
18. W. Wislicenus, Ann. 413, 21 (1917).
19. W. Dieckmann, Ber. 50, 1376 (1917).
20. G. Briegleb, W. Strohmeyer, Ang. Chem. 64, 409 (1952).
21. М. И. Кабачник, С. Е. Якушкина и Н. В. Кислякова, ДАН 96, 1169 (1954)
22. B. Eistert, F. Arndt, L. Loewe, E. Ayca, Ber. 84, 156 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 1

Н. И. ШУЙКИН и Н. Г БЕРДНИКОВА

КОНТАКТНО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БЕНЗОЛА И ЕГО БЛИЖАЙШИХ ГОМОЛОГОВ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Изучению поведения ароматических углеводородов в присутствии различных катализаторов при повышенных температурах посвящен ряд работ [1, 2, 3, 4]. Большой интерес представляют исследования, направленные на изучение реакций алкилирования и деалкилирования ароматических углеводородов [5, 6, 7, 8].

Бензол и его простейшие гомологи, как известно, обладают высокой термической устойчивостью. Даже в жестких условиях термического воздействия главным образом происходит лишь отщепление алкильных групп в виде соответствующих алкенов [1, 2, 3].

В условиях высокого давления водорода (140—200 атм) при 440—480° гомологи бензола претерпевают превращения преимущественно в двух направлениях: гидрирование до соответствующих цикланов и гидрогенолиз с отщеплением боковых цепей. В условиях деструктивной гидрогенизации толуол отщепляет CH_3-группу уже при 460°. Так, по данным Гофмана и Ланга [9] при 470° толуол дает 28% бензола. Лайдер и Шайн [10] при гидрогенизации толуола при 490° получили 25% бензола. Прокопец, Филаретов и Богославская [11] подвергали деструктивной гидрогенизации бензол в присутствии MoS_2 при 200 атм давления водорода и 400—470°. В продуктах катализа были обнаружены метилциклопентан, циклогексан и алканы изостроения. Аналогичные результаты получил и Пучков [12] в опытах деструктивной гидрогенизации бензола при 140 атм водорода. Маслянский [13] при изучении превращений бензола на MoS_2 под давлением 200 атм водорода при 500—550° получил гидрогенизат, содержащий циклогексан, метилциклопентан, циклопентан и алканы изостроения (изопентан и изогексаны).

Превращения кумола на окисно-металлическом катализаторе при 459° и 35 атм водорода изучались Гензелем и Дональдсоном [14]. При исследовании катализата ими были обнаружены толуол (1,2%), бензол (19%), ксилолы (0,9%) и цикланы (12,3%). В ряду разнообразных превращений в этом процессе преобладала реакция гидрогенолиза боковой цепочки с образованием бензола и пропана.

В ранее опубликованных [15,16] работах нами были описаны результаты исследования контактно-каталитических превращений некоторых индивидуальных цикланов и алканов в условиях повышенных температуры и давления водорода. На основании полученных экспериментальных данных нами были высказаны предположения о характере и направлении реакций, протекающих при повышенных давлениях водорода в присутствии платинированной окиси алюминия.

В целях дальнейшего развития этих исследований, а также для выяснения некоторых особенностей превращений индивидуальных углеводородов мы сочли целесообразным остановиться на более детальном изучении поведения ароматических углеводородов в выбранных нами условиях.

В настоящей работе проводился катализ бензола, толуола и этилбензола в присутствии платинированной окиси алюминия (4,5% Pt) под давлением водорода в 20 атм при 460°, с объемной скоростью 0,43 л/л-час, при молярном отношении водорода к углеводороду 5 : 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Свойства исходных углеводородов, предварительно тщательно очищенных и перегнанных над натрием на колонке эффективностью около 100 теоретич. тарелок, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства исходных ароматических углеводородов

Углеводороды	Т. кип. (испр.) в °С	n_D^{20}	d_4^{20}
Бензол	80,1	1,5010	0,8785
Толуол	110,5	1,4962	0,8668
Этилбензол	136—136,5	1,4960	0,8675

Опыты с указанными углеводородами проводились в установке проточного типа; контроль, так же как и методика экспериментирования и анализа продуктов реакции, описаны ранее [15,16]. Для того чтобы иметь возможность полнее и надежнее исследовать компоненты катализата, в каждый опыт мы брали 850 г соответствующего углеводорода.

Катализ бензола

Бензол вводился в контакт с платинированным глиноземом при 460° и давлении 20 атм водорода с объемной скоростью 0,43 л/л-час. В результате катализа было получено 835,6 г катализата (выход 98,3%) с n_D^{20} 1,4980 и d_4^{20} 0,8661. Для разгонки было взято 800 г катализата. Результаты четкого фракционирования при 756 мм на ректификационной колонке эффективностью в 100 теоретических тарелок приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Фракционный состав катализата бензола

№ фракции	Пределы выкипаний фракций в °С	Количество катализата в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в % на взятый в разгонку катализат
I	27,5— 29,3	2,5	1,3545	0,6207	0,3
II	29,3— 36,5	3,4	1,3575	0,6263	0,42
III	36,5— 50,5	5,2	1,3985	0,7448	0,65
IV	50,5— 79,5	5,3	1,4720	0,7989	0,66
V	79,5— 80,5	774,9	1,5010	0,8788	96,8
VI	80,5—110,5	—	1,4980	—	—
VII	110,5—111,0	1,56	1,4965	0,8664	0,2
VIII	111,0—150,0	2,4	1,4960	0,8571	0,30
	Остаток	5,3	1,5235	—	0,66

Как видно из данных табл. 2, фракции I и II состоят, судя по их свойствам, из изопентана и н.пентана [17] соответственно. Фракция III была подвергнута оптическому исследованию снятием спектра комби-

национного рассеяния света. Результаты исследования показали, что основными составляющими этой фракции являются н. пентан (20%), циклопентан (75%) и небольшое количество метилцикопентана. Фракция IV с пределами выкипания 50,5—79,5° была подвергнута хроматографической адсорбции на силикагеле. При этом было получено 4,2 мл бензола и 2,4 мл нафтеново-парафиновой части, имеющей n_D^{20} 1, 4140 и d_4^{20} 0,7478. Оптическим анализом были обнаружены метилциклопентан (75%), гексаны изостроения (15%) и качественно циклогексан. Свойства фракций V и VII указывают, что они состоят из бензола и толуола. Фракция VIII (2,4 г) была окислена раствором перманганата по Ульману [18]. Из смеси полученных кислот были выделены по методике, разработанной Молдавским и сотрудниками [19], бензойная кислота (т. пл. 121°), фталевая (0,5 г, т. пл. 190°), изофталевая (1,67 г) и терефталевая (0,61 г) кислоты. Последние две кислоты были переведены в метиловые эфиры, которые плавились соответственно при 65 и 140°. Остаток (6,2 г) был разогнан из колбочки Фаворского при 754 мм на следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 150—195°;	0,7 г;	n_D^{20} 1,4980;	d_4^{20} 0,8540
Фр. II, т. кип. 195—210°;	2,1 г;	n_D^{20} 1,5185	—
Фр. III, т. кип. 210—230°;	3,0 г;	n_D^{20} 1,5295	—

Остаток и потери 0,4 г

Фракция I (т. кип. 150—195°) из-за недостатка вещества дальнейшему исследованию не подвергалась. Часть фракции II (т. кип. 195—210°) в количестве 1 г была обработана пикриновой кислотой при нагревании на водяной бане. Выделено 0,6 г пикрата с т. пл. 148,5°, что указывает на наличие в этой фракции нафталина. Фракция III (210—230°) при охлаждении застывала в кристаллическую массу; из нее удалось выделить возгонкой белые кристаллические пластинки с т. пл. 81°; судя по свойствам, это вещество представляет собой дифенил.

На основании результатов разгонки катализата, анализа фракций и сопоставлении свойств выделенных фракций с константами для индивидуальных углеводородов можно видеть, что при катализе бензола в принятых условиях происходит частичное гидрирование его до циклогексана:

$$C_6H_6 \xrightarrow{+H_2} C_6H_{12}\ (\mathrm{H})$$

который почти полностью изомеризуется затем под влиянием контакта в метилциклопентан:

$$C_6H_{12} \rightarrow C_5H_9-CH_3$$

В результате гидрогенолиза метильной группы метилциклопентана образуется циклопентан; часть последнего претерпевает размыкание цикла с образованием н.пентана, который частично изомеризуется в 2-метилбутан.

$$C_5H_9-CH_3 \xrightarrow[-CH_4]{H_2} C_5H_{10} + CH_4$$

$$C_5H_{10} \xrightarrow{H_2} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$$

Часть метилциклопентана подвергается и непосредственному гидрогенолизу в различных местах цикла с образованием изогексанов.

Наряду с этими реакциями, повидимому, происходит и распад цикланов, в частности циклопентана, на метиленные радикалы,

$$\text{(циклопентан)} \longrightarrow n\,CH_2''$$

часть которых гидрируется до метана, а другая — метилирует бензол до толуола и ксилолов:

$$CH_2'' + H_2 \rightarrow CH_4;$$

$$C_6H_6 + CH_2'' \rightarrow C_6H_5{-}CH_3$$

$$C_6H_5CH_3 + CH_2'' \rightarrow C_6H_4(CH_3)_2$$

Параллельно с этими превращениями происходит и частичная дегидрогенизация бензола с образованием дифенила

$$2\,C_6H_6 \rightarrow H_2 + C_6H_5{-}C_6H_5,$$

а также синтез нафталина, механизм образования которого объяснить пока не представляется возможным.

Катализ толуола

Толуол пропускался над тем же катализатором, в тех же условиях, указанных выше. Было получено 832,8 г жидкого катализата (выход 98%) с n_D^{20} 1,4950 и d_4^{20} 0,8603. Как и в предыдущем случае, для исследования было взято 800 г катализата. Разгонка его проводилась на той же ректификационной колонке эффективностью ~100 теоретических тарелок при 740 мм. Данные аналитической разгонки приводятся в табл. 3. Как видно из табл. 3,

Таблица 3

Фракционный состав катализата толуола

№ фракции	Пределы выкипания фракции в °С	Количество катализата в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в % на взятый в разгонку катализат
I	26—30,5	1,5	1,3545	0,6203	0,2
II	30,5—37,5	3,1	1,3575	0,6258	0,3
III	37,5—78,5	3,6	1,4820	0,8003	0,45
IV	78,5—80,1	33,9	1,5005	0,8788	4,2
V	80,1—109,5	0,7	1,4965	—	—
VI	109,5	736,3	1,4960	0,8665	92
VII	109,5—145	8,6	1,4965	0,8680	1,1
	Остаток	5,4	1,5280	—	0,8

свойства фракций I и II близки к таковым для изопентана и н.пентана [17]. Фракция III (37,5—78,5°) подвергалась хроматографической адсорбции; при этом выделено 1,3 г нафтеново-парафиновой части и 1,9 г бензола. Нафтеново-парафиновая часть фракции III из-за недостатка вещества детально не исследовалась; определены лишь удельный вес (d_4^{20} 0,6973), рефракция (n_D^{20} 1,3970) и анилиновая точка (41,5°). Однако уже эти данные указывают на то, что в состав ее входят не только цикланы, но и алканы.

возникшие, повидимому, за счет гидрогенолиза моно- и дизамещенных циклопентанов.

Фракция IV (78,5—80,1°) и кипевший в одной точке при 109,5° погон (фракция VI), судя по свойствам, представляет собой, соответственно, бензол и неизмененный толуол. Фракция VII подвергалась оптическому исследованию. Анализ показал, что в состав этой фракции входит, кроме небольшого количества толуола, 50% метаксилола, 30% параксилола и ~20% ортоксилола. Остаток от фракционирования катализата толуола был разогнан из колбочки Фаворского на две фракции при 749 мм:

Фр. I, т. кип. до 200°; 1,3 г; n_D^{20} 1,5085

Фр. II, т. кип. 200—235°; 2,1 г; n_D^{20} 1,5230

Новый остаток от этой перегонки при охлаждении застывал в виде темной массы, при возгонке которой удалось выделить некоторое количество кристаллов с запахом нафталина, плавившихся при 71°.

Фракции I и II (до 200° и 200—235°) были обработаны на холоду спиртовым раствором пикриновой кислоты. Выделенные в количестве 0,63 г пикраты в виде золотисто-оранжевых игл плавились при 148,5°, что указывает на присутствие в этих фракциях небольшого количества нафталина. Повидимому, основная масса всего этого небольшого остатка от разгонки катализата толуола состоит из смеси полиалкилбензолов, строение которых установить не удалось из-за недостатка вещества. Результаты исследования отдельных фракций катализата толуола дают основание для построения следующей схемы контактно-каталитических превращений этого углеводорода в принятых условиях:

$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{H_2,\ -CH_4} C_6H_6 \xrightarrow{H_2}$ циклогексан $\longrightarrow$ метилциклопентан

$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{H_2}$ метилциклогексан $\xrightarrow{-CH_4}$ циклогексан

метилциклопентан $\xrightarrow{H_2,\ -CH_4}$ циклопентан $\xrightarrow{H_2} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$;

$\downarrow n\,CH_2''$; $CH_2'' + H_2 \longrightarrow CH_4$

$C_6H_5CH_3 + CH_2'' \longrightarrow$ o-, м-, п-$C_6H_4(CH_3)_2$

$C_6H_4(CH_3)_2 + CH_2'' \longrightarrow$ полиметилбензолы

Катализ этилбензола

При контактировании этилбензола в условиях, указанных выше, было получено 824,5 г (выход 97%) жидкого катализата, который имел n_D^{20} 1,4975 и d_4^{20} 0,8571. Для фракционирования было взято 800 г этого катализата.

Таблица 4

Фракционный состав катализата этилбензола

№ фракции	Пределы выкипания фракций в °С	Количество катализата в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в % на взятый в разгонку катализат
I	26—37,5	2,2	1,3560	0,6231	0,25
II	37,5—77,5	5,6	1,4725	0,8007	0,7
III	77,5—80,5	0,8	1,4940	—	0,1
IV	80,5	116,5	1,5005	0,8769	14,5
V	80,5—109,5	2,2	1,4630	0,7859	0,25
VI	109,5—110,6	23,6	1,4960	0,8665	2,7
VII	110,6—133,5	0,8	1,4960	—	0,1
VIII	133,5—136,5	621,8	1,4965	0,8669	77,9
IX	136,5—148,0	4,4	1,4965	0,8670	0,5
	Остаток	6,1	1,5280	0,8342	0,7

В табл. 4 приведены результаты аналитической разгонки его на колонке эффективностью свыше 100 теоретических тарелок при 756,8 мм.

Свойства фракции I дают основания предполагать, что она состоит из смеси 2-метилбутана и н. пентана. После удаления из фракции II бензола адсорбцией на силикагеле оставшаяся нафтеново-парафиновая часть (2,3 г) была подвергнута анализу снятием спектра комбинационного рассеяния света. При этом было обнаружено, что в состав деароматизированной части этой фракции, которая имела d_4^{20} 0,6723, n_D^{20} 1,3920 и анилиновую точку 64,5°, входят главным образом гексаны изостроения, в том числе 15% 2-метилпентана. Фракция III (77,5—80,5°) из-за недостатка вещества исследованию не подвергалась, а погон IV, кипевший в одной точке при 80,5°, судя по свойствам, представляет собой практически чистый бензол.

Фракция V (80,5—109,5°) была подвергнута хроматографическому разделению; она состояла из ароматической части (1,1 г), представлявшей собой смесь бензола и толуола, и нафтеново-парафиновой (1,0 г) с n_D^{20} 1,3960 и d_4^{20} 0,7273, состоящей, судя по свойствам, повидимому, из изогептанов и цикланов. Фракция VI (109,5—110,6°) по своим свойствам соответствовала чистому толуолу. При окислении небольшой части ее по Ульману была получена бензойная кислота с т. пл. 121°. Небольшая переходная фракция VII (110,6—133,5°) исследованию не подвергалась. Фракция VIII (133,5—136,5°) в основной массе представляла собой неизмененный этилбензол. В продуктах окисления небольшой части этой фракции была найдена только одна бензойная кислота с т. пл. 120,8°. Фракция IX с пределами выкипания 136,5—148° была окислена по Ульману. Из полученной смеси кислот (3,9 г) было выделено 0,3 г бензойной кислоты (т. пл. 121°), 1,7 г изофталевой, 0,73 г терефталевой и 0,8 г ортофталевой кислот. Изофталевая и терефталевые кислоты были переведены в их метиловые эфиры, которые плавились, соответственно, при 65,6 и 140°.

Остаток (6,1 г) от фракционирования катализата был разделен разгонкой при 758 мм из колбочки Фаворского на следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 148—188°; 2,8 г; n_D^{20} 1,4960; d_4^{20} 0,8743

Фр. II, т. кип. 188—210°; 3,0 г; n_D^{20} 1,5340

Новый небольшой остаток представлял собой темную густую жидкость, которая исследованию не подвергалась.

Выделенная из остатка фракция I (2,8 г) была окислена перманганатом по Ульману. В продуктах окисления (2,41 г) были обнаружены указан-

ными выше способами мета-, орто- и терефталевые кислоты, что указывает на наличие в катализате изомерных диэтилбензолов, образовавшихся, повидимому, в результате частичного перемещения этильной группы из одних молекул этилбензола в другие. Во фракции II (188—210°) был обнаружен нафталин, который был выделен в виде пикрата с т. пл. 149°.

Исследование катализата этилбензола показывает, что в принятых условиях преобладающей реакцией в контактно-каталитических превращениях этилбензола является частичное и полное деалкилирование его до бензола (14,5%) и толуола (2,7%). Наряду с этой основной реакцией имеют место также следующие значительно слабее выраженные превращения: перемещение алкильной группы из одной молекулы этилбензола в другую, гидрирование бензольного ядра с последующим сжатием шестичленного цикла в пятичленный и гидрогенолизом последнего с образованием соответствующего алкана и изомеризации образующихся алканов. Выходящий газ анализировался на приборе типа Подбельняк; он состоял из 93% водорода, 4% пропана и 3% этана и метана.

Таким, образом, состав продуктов превращений этилбензола на платино-глиноземном катализаторе в атмосфере водорода указывает на многообразие в принятых условиях химических реакций, которые протекают, повидимому, по следующей схеме:

$$C_6H_5CH_2CH_3 \rightarrow C_6H_5CH_3 + CH_4$$

$$C_6H_5CH_2CH_3 \rightarrow C_6H_6 + C_2H_6$$

$$C_6H_5CH_2CH_3 \rightarrow C_6H_{11}CH_2CH_3 \rightarrow C_5H_9CH_2CH_2CH_3 \rightarrow C_5H_{10} + C_3H_8 \rightarrow n\,CH_2''$$

$$\rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3;$$

$$CH_2'' + H_2 \rightarrow CH_4;$$

$$C_6H_5CH_3 + CH_2'' \rightarrow C_6H_4(CH_3)_2$$

$$2\,C_6H_5CH_2CH_3 \rightarrow C_6H_6 + C_6H_4(C_2H_5)_2$$

ВЫВОДЫ

1. Исследованы контактно-каталитические превращения бензола, толуола и этилбензола на платино-глиноземном катализаторе при 460° и давлении водорода в 20 атм.

2. Найдено, что в принятых условиях проведения катализа глубоким превращениям подвергается 3,2% бензола, 8% толуола и 22,1% этилбензола.

3. Установлено, что превращения бензола идут в направлениях гидрирования до циклогексана, дегидрирования в дифенил и алкилирования с образованием толуола и ксилолов. Циклогексан изомеризуется со сжатием цикла в метилциклопентан, который, в свою очередь, претерпевает гидрогенолиз и в цикле, и в боковой цепочке с образованием, соответственно,

изогексанов и циклопентана; в результате гидрогенолиза последнего образуется н.пентан, часть которого изомеризуется в 2-метилбутан.

4. Найдено, что основной реакцией в превращениях толуола и этилбензола является гидрогенолиз боковой цепочки с образованием бензола из толуола и смеси бензола с толуолом из этилбензола. Однако и здесь в обоих случаях параллельно с основной идут реакции гидрирования бензольного ядра, сжатия шестичленного цикла в пятичленный, гидрогенолиза последнего и изомеризации образующихся при этом алканов.

5. Во всех случаях при катализе исследованных ароматических углеводородов наблюдается образование продуктов метилирования бензольного ядра метиленными радикалами, возникающими в результате распада на поверхности контакта промежуточно образующихся цикланов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18.III.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Л. Молдавский и Л. С. Бездель, ЖОХ 16, 1633 (1946).
2. Г. Л. Натансон и М. Я. Каган, ЖФХ 17, 381 (1943).
3. B. Grinsfelder, H. Voge, S. Good, Ind. Eng. Chem. 37, 1168 (1945).
4. Б. Г. Гаврилов и О. И. Жгун, Уч. зап. ЛГУ 163, 177 (1953).
5. G. L. Thomas, J. Hoekstra a. J. T. Pinkston, J. Am. Chem. Soc. 66, 1694 (1944).
6. Ю. Г. Мамедалиев, Изв. АН СССР, ОХН 1947, 197.
7. Р. Д. Оболенцев и Н. Н. Грязнов, ДАН 73, 1, 121 (1950).
8. К. П. Лавровский, Ю. Л. Фиш и Н. Н. Наймушин, Труды Ин-та нефти, 2, 110, 1952.
9. F. Hofmann u. K. Lang, Brennstoffchemie 10, 203 (1929).
10. K. Laider a. A. Szayne, J. Inst. Petr. Technol., 20, 162 (1934).
11. Е. И. Прокопец, А. Н. Филаретов и С. М. Богославская, ЖПХ 11, 1475 (1938).
12. П. В. Пучков, Изв. АН СССР, ОХН, 1937, № 3, 482.
13. Г. Н. Маслянский, ЖОХ 14, 148 (1944).
14. V. Haensel a. Q. R. Donaldson, Ind. Eng. Chem. 43, 9, 2102 (1951).
15. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и С. С. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 2, 269.
16. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и С. С. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 5, 879.
17. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов, жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, 1953, стр. 7—8.
18. F. Ullman, Ber. 36, 1798 (1903).
19. Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер и М. В. Кобыльская, ЖОХ 7, 167 (1937).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 1

С. Н. УШАКОВ и Т. А. КОНОНОВА

О СИНТЕЗЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Полимеры сложных виниловых эфиров — винилформиата, винилацетата, винилпропионата, винилбутирата и т. д. — получаются путем полимеризации соответствующих мономеров. В этом случае по химической структуре получаемые полимеры представляют собой полные эфиры, не содержащие свободных гидроксильных групп. Однако в ряде случаев, как в практических целях, так и для изучения структуры и свойств полимера, представляется необходимым синтезировать полимеры, содержащие определенное количество гидроксильных групп и представляющие собой, таким образом, сополимеры винилового спирта и соответствующего сложного винилового эфира. Такие сополимеры могут быть получены только путем контролируемого частичного омыления полимера сложного винилового эфира или же путем эфиризации поливинилового спирта (так как виниловый спирт в мономерном состоянии неизвестен и, естественно, не может служить компонентом сополимеризации).

В других случаях (например, для сравнительного изучения свойств различных полимеров) необходимо получить полимеры эфиров винилового спирта и различных кислот, имеющие одинаковую среднюю длину цепочек, что опять-таки не может быть осуществлено путем прямой полимеризации соответствующих мономеров в связи с крайней трудностью получения полимеров, идентичных в отношении как средней длины цепочек, так и статистического их распределения по длинам. Приблизиться к решению задачи в этом случае можно лишь путем осторожной эфиризации соответствующими реагентами, исключающей деструкцию цепей поливинилового спирта, одной и той же партии, или частичного опыления поливиниловых эфиров. Таким образом, изучение процессов эфиризации поливинилового спирта имеет определенный интерес. В литературе приводится ряд сведений о процессах эфиризации поливинилового спирта. Для получения эфиров поливинилового спирта применяются общие методы эфиризации, сводящиеся к воздействию на поливиниловый спирт кислот, их ангидридов или хлорангидридов, в зависимости от природы кислотного остатка.

Реакция формилирования поливинилового спирта протекает при взаимодействии с муравьиной кислотой при комнатной температуре и без катализатора [1]. Однократное формилирование 100%-ной муравьиной кислотой приводит к образованию эфира с содержанием 70—80 мол.% эфирных групп. Полностью этерифицированный поливиниловый спирт получается после четырехкратной обработки поливинилового спирта 100%-ной муравьиной кислотой, причем не происходит деструкции цепи. При повышении температуры формилирования до 60° и выше сразу же получаются высокозамещенные эфиры, но это уже сопровождается деструкцией основной цепи поливинилового спирта. Применение катализаторов (серной кислоты, хлористого цинка) приводит к снижению степени замещения на формиатные группы вследствие частичной дегидратации поливинилового спирта.

Реакция ацетилирования поливинилового спирта изучалась многими исследователями [2,3,4]. Для ацетилирования необходимо применение

уксусного ангидрида. Ацетилирование производится, например, при действии на поливиниловый спирт уксусного ангидрида в пиридине [5,6]. При нагревании на водяной бане в течение 24 час. поливинилового спирта с 10 частями смеси из двух частей уксусного ангидрида и одной части пиридина был получен поливинилацетат со степенью замещения 80 мол. %. Полностью ацетилированный поливиниловый спирт образуется при нагревании поливинилового спирта, полученного щелочным омылением, со смесью пиридина и уксусного ангидрида при 60° в течение 20 дней в атмосфере азота. При этом средняя степень полимеризации остается неизменной.

Полностью ацетилированный поливиниловый спирт получается также при ацетилировании предварительно обработанного поливинилового спирта смесью уксусного ангидрида и уксусной кислоты [7]. Предварительная обработка при этом состоит в набухании поливинилового спирта в воде, последующем отсасывании воды и обезвоживании спиртом и эфиром.

Из эфиров поливинилового спирта и ненасыщенных одноосновных кислот известен эфир метакриловой кислоты; для его получения производилась эфиризация поливинилового спирта хлорангидридом метакриловой кислоты без растворителя. Точно так же при взаимодействии метакриловой кислоты в среде бензола этерификация проходила на 12—14 мол. % и полученные продукты были не растворимы в органических растворителях. В данном случае образование сшитого полимера происходило за счет двойных связей остатка метакриловой кислоты.

Эфиры поливинилового спирта и двухосновных кислот — адипиновой, малеиновой, себациновой и янтарной — были получены [8] взаимодействием поливинилового спирта с ангидридами и хлорангидридами кислот. С янтарной кислотой получались лишь кислые эфиры, что подтверждалось прямым титрованием эфира и метилированием карбоксилов. С себациновой кислотой получены полные эфиры, при этом происходила сшивка цепей поливинилового спирта с образованием пространственного полимера.

Некоторые поливиниловые эфиры, а также смешанные эфиры, были получены реакцией поливинилацетата с ангидридами дикарбоновых или поликарбоновых кислот в присутствии воды и подходящего растворителя. Таким образом были получены поливиниловые эфиры янтарной, глутаровой, малеиновой и фталевой кислот, а также смешанные эфиры этих кислот [9]. При этерификации поливинилового спирта лимонной, винной, малеиновой и молочной кислотами образуются водорастворимые производные, применяемые как сгустители в текстильной промышленности. Из неорганических эфиров поливинилового спирта изучены поливинилнитрат и серный эфир.

Предложено несколько методов получения поливинилнитрата [10], в частности: а) обработка азотной кислотой раствора поливинилового спирта в серной кислоте; б) прямая нитрация азотной кислотой в атмосфере инертного газа; в) нитрация смесью серной и азотной кислот при температуре ниже нуля [11]. Серный эфир поливинилового спирта получается, например, при обработке поливинилового спирта в пиридине хлорсульфоновой кислотой [12].

В задачу нашего исследования входила разработка и уточнение методов получения ряда эфиров поливинилового спирта (поливинилформиата, поливинилацетата, поливинилпропионата, поливинилбутирата и поливинилизобутирата), содержащих различное количество свободных гидроксильных групп и имеющих одинаковую среднюю длину макромолекулярной цепи и полидисперсность. Методы синтеза поливинилформиата и поливинилацетата из поливинилового спирта, как указывалось выше, описаны в литературе, однако при их осуществлении не ставилась указанная задача. Что касается проливинилпропионата, поливинилбутирата и поливинилизобутирата, то в отношении этих полимеров соответствующих указаний в литературе не имеется.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного продукта использовался поливиниловый спирт с содержанием ацетатных групп — 1,8 мол. %. Поливиниловый спирт, получаемый щелочным алкоголизом поливинилацетата в метаноле, имел характеристическую вязкость $[\eta]=0{,}74$ (после переосаждения). Вся работа проводилась нами с непереосажденным поливиниловым спиртом с учетом того, что при осаждении полученых сложных эфиров поливинилового спирта и продуктов их омыления также происходит частичное фракционирование. Поэтому все сравнения характеристических вязкостей поливиниловых спиртов, полученных омылением сложных эфиров, производились с характеристической вязкостью переосажденного исходного поливинилового спирта, что (несмотря на некоторое различие условий переосаждения) дает наиболее верную характеристику изменения величины $[\eta]$ в процессе эфиризации и омыления.

Нами были получены следующие сложные эфиры поливинилового спирта: 1) муравьиный, 2) уксусный, 3) пропионовый, 4) н. масляный, 5) изомасляный. Степень замещения на эфирные группы изменялась от 100 до 30% (для муравьиного эфира до 10%).

Для получения полностью замещенного муравьиного эфира применялась 100%-ная муравьиная кислота. Для получения низкозамещенных поливинилформиатов применялась водная муравьиная кислота различной концентрации. Полные эфиры других указанных выше кислот получались при действии на поливиниловый спирт соответствующих ангидридов в среде пиридина при температуре 80—95°. Для ацетилирования использовался химически чистый уксусный ангидрид, который перед работой перегонялся в вакууме. Не полностью замещенные эфиры кислот гомологов муравьиной кислоты получались при алкоголизе полностью замещенных сложных эфиров. В результате эфиризации и алкоголиза сложные эфиры получались в виде растворов, из которых они осаждались в соответствующий нерастворитель.

Для очистки полимеры вторично переосаждались, а затем тщательно промывались и сушились способами, указанными ниже. Поливинилформиаты осаждались путем приливания тонкой струйкой раствора полимера в нерастворитель при перемешивании. Осаждение уксусного, пропионового, н.масляного и изомасляного эфиров производилось следующим образом. На поверхность воды, налитой в кристаллизатор, наносилось несколько капель раствора полимера, который растекался по поверхности воды, образуя тонкую пленку. Пленка некоторое время оставлялась на поверхности воды, и растворитель диффундировал из нее в воду. Затем пленка переносилась в стакан с чистой водой. Большая поверхность осажденного полимера способствовала хорошей его промывке. Двукратное осаждение полимера полностью очищало его от пиридина и кислот, чего нельзя было достичь при осаждении обычным методом, т.е. выливанием раствора полимера тонкой струйкой в воду при перемешивании.

Поливинилформиаты сушились в вакуум-сушилке при комнатной температуре и остаточном давлении 10 мм рт. ст. Уксусные, пропионовые, н. масляные и изомасляные эфиры сушились в вакууме над хлористым кальцием при остаточном давлении 5—10 мм рт. ст. При содержании эфирных групп не ниже 90—80 мол. % температура сушки была $\sim 40°$. При меньшем содержании эфирных групп эфиры сушились при комнатной температуре. Поливинилацетатам с содержанием эфирных групп не ниже 90 мол. % перед сушкой придавалась пористая структура, что достигалась сублимацией бензола из раствора полимера [13].

Поливинилацетаты с содержанием ацетатных групп 70—45 мол. % в бензоле не растворялись и при сушке под вакуумом образовывали монолитную массу, из которой удалить воду было практически невозможно. Поэтому они сушились токами высокой частоты. Сушка производилась

на установке лабораторного типа мощностью 1 kW с длиной волны $\lambda = 5{,}7\ \mu$ и частотой $f = 5{,}4 \cdot 10^7$ герц.

Определение содержания эфирных групп в эфирах поливинилового спирта производилось омылением навески эфира (0,2—0,4 г) в случае поливинилформиата 0,1 *N* водным раствором NaOH, а в случае поливинилацетата, поливинилпропионата, а также н.масляного и изомасляного эфиров поливинилового спирта 0,1 *N* спиртовым раствором KOH при кипячении в течение 8 час. Избыток щелочи оттитровывался 0,1 *N* HCl с фенолфталеином.

Поливинилформиаты. Полностью замещенный эфир поливинилового спирта и муравьиной кислоты был получен нами по ранее описанной методике [1]. Навеска поливинилового спирта заливалась шестикратным по весу количеством 100%-ной муравьиной кислоты и выдерживалась при комнатной температуре (16—18°) в течение 50 час. За это время весь поливиниловый спирт переходил в раствор. Затем раствор разбавлялся ацетоном с таким расчетом, чтобы концентрация эфира в растворе была 5—6% и полимер осаждался при постепенном выливании раствора в этиловый спирт, тщательно промывался спиртом до нейтральной реакции и сушился в вакууме (10—12 мм рт. ст.) при комнатной температуре. Для достижения 100% замещения формилирование проводилось последовательно четыре раза (табл. 1).

Таблица 1

Содержание формиатных групп в эфире при последовательном формилировании

	Содержание формиатных групп		Растворитель
	в вес. %	в мол. %	
Формилирование I	57	86,0	Ацетон, пиридин
Формилирование II	60	93,6	Диоксан, хлороформ
Формилирование III	61,2	96,6	То же
Формилирование IV	62,2	99,2	»

Муравьиные эфиры с содержанием эфирных групп ниже 80 мол. % в литературе не описаны. Нами эти эфиры были получены при формилировании поливинилового спирта как 100%-ной муравьиной кислотой, так и при применении разбавленной кислоты, причем в зависимости от требуемой степени эфиризации менялась температура реакции и ее продолжительность. Результаты опытов приведены в табл. 2. Поливинилформиаты со степенью замещения выше 70 мол. % осаждались из ацетона в метиловый или этиловый спирты (а поливинилформиат со степенью замещения 10% из реакционной смеси — в метанол) в виде волокон, которые после сушки в вакууме в течение 50—70 час. превращались в белые непрозрачные кусочки. При степени замещения 68—36 мол. % полимер осаждался из реакционной массы в спирт в виде слизеобразного вещества, которое после тщательной многократной промывки спиртом до нейтральной реакции дополнительно промывалось эфиром. После этого полимер наносился тонким слоем на стекло и сушился под вакуумом при комнатной температуре. Несмотря на то, что при сушке, вследствие быстрого испарения эфира, пленки приобретали пористую структуру, сушка до постоянного веса длилась 150—200 час.

Полностью замещенный поливинилформиат, полученный из поливинилового спирта, омылялся до поливинилового спирта при кипячении в течение 6 час. с 5% муравьиной кислоты в водном растворе. Для получен-

Таблица 2

Зависимость содержания формиатных групп в поливиниловом спирте от концентрации эфиризующей муравьиной кислоты, температуры и времени реакции

Концентрация муравьиной кислоты в %	Модуль ванны	Температура реакции в °C	Время реакции в час.	Содержание формиатных групп		Растворители, применяемые для получения пленок
				в вес. %	в мол. %	
100	1 : 6	18	24	53,3	78,0	Ацетон
78	1 : 10	18	30	49,6	68,7	80%-ный водный ацетон
100	1 : 6	18	4	41,0	53,8	75%-ный водный ацетон
78	1 : 10	0	15	37,7	48,1	85%-ный водный ацетон
78	1 : 10	—2	6	30,0	36,3	50%-ный водный ацетон
35*	1 : 20	18	2	10,0	10,4	

* В данном случае поливиниловый спирт вначале растворялся в воде, а затем к 70%-ному водному раствору добавлялась муравьиная кислота в таком количестве, чтобы в растворе ее концентрация составила 35%.

ного поливинилового спирта графически определялась характеристическая вязкость $[\eta] = 0{,}77$.

Поливинилацетат. Уксусный эфир поливинилового спирта был получен эфиризацией поливинилового спирта уксусным ангидридом в среде пиридина. Реакция проводилась следующим образом: 4 г поливинилового спирта заливались 35 мл пиридина и выдерживались при комнатной температуре в течение 12 час. Затем приливалось 30 мл уксусного ангидрида и смесь нагревалась на кипящей водяной бане. Через 30 мин. полимер набухал настолько, что мешалка переставала перемешивать реакционную смесь. Через час весь полимер переходил в раствор. Через три часа от начала реакции смесь охлаждалась и разбавлялась 50 мл ацетона. Реакционная смесь была совершенно бесцветной. Полимер осаждался из раствора в большое количество воды, тщательно отмывался от продуктов реакции, сушился и вновь переосаждался из ацетонового раствора в воду. Перед сушкой (для анализа) полимеру придавалась пористая структура путем сублимации бензола из раствора полимера. Содержание эфирных групп в полученном эфире составляло 96,5 мол. %. Для проверки отсутствия деструкции цепей в процессе реакции, полученный поливинилацетат омылялся до поливинилового спирта при алкоголизе в абсолютном метаноле с 0,4% КОН. Для полученного поливинилового спирта была определена характеристическая вязкость $[\eta] = 0{,}72$.

Для получения неполностью замещенных поливинилацетатов производилось омыление поливинилацетата, из которого был получен используемый в работе поливиниловый спирт. Омыление проводилось в абсолютном метаноле при модуле ванны 1 : 6 с различным количеством КОН в течение 13—15 час. при комнатной температуре. Через 13—15 час. реакционная смесь разбавлялась ацетоном (опыт 1 и 2, табл. 3) или водным ацетоном (опыт 3 и 4) и полимер осаждался в воду. Полимеры из опыта 2, 3 и 4 осаждались в виде слизеобразных веществ и при сушке на воздухе на их поверхности образовывалась корка, препятствующая дальнейшей сушке. Поэтому эти полимеры вначале сушились токами высокой частоты, а затем — в вакууме при температуре 20—25° и давлении 10 мм рт. ст. Время сушки в вакууме составляло 50—70 час.

Поливинилпропионат. Пропионовые эфиры поливинилового спирта, как указывалось выше, не описаны в литературе. Нами был получен полностью замещенный пропионовый эфир поливинилового спирта эфириза-

Таблица 3

Условия омыления и свойства поливиниацетатов

№ опыта	Количество КОН в %	Продолжительность в час.	Вид реакционной смеси	Разбавитель	Содержание ацетатных групп в полимере	
					в вес. %	в мол. %
1	0,05	14	Жидкость	Ацетон	58,0	70,8
2	0,15	14	»	»	54,3	66,0
3	0,25	15	Гель	66%-ный водный ацетон	50,4	58,5
4	0,32	15	»	50%-ный водный ацетон	43,4	45,5

цией поливинилового спирта пропионовым ангидридом в среде пиридина. Реакция проводилась следующим образом: 4 г поливинилового спирта заливались 30 мл пиридина и выдерживались при комнатной температуре 12 час. Затем при работе мешалки приливалось 15 мл пропионового ангидрида, что составляло 1,25 мол. ангидрида на 1 моль поливинилового спирта и смесь нагревалась на кипящей водяной бане. Через час поливиниловый спирт набухал настолько, что мешалка переставала перемешивать реакционную смесь. Через 1,5 часа смесь разжижалась и через 3 часа весь полимер переходил в раствор. Через 5 час. от начала реакции нагревание прекращалось, раствор охлаждался и разбавлялся 60 мл ацетона. Раствор имел желтую окраску. Полимер осаждался из раствора в большое количество воды, тщательно промывался водой, сушился 30 час. в вакууме при 45° и давлении 10 мм рт. ст., вновь переосаждался, тщательно промывался и сушился при тех же условиях до постоянного веса (50 час). Содержание эфирных групп составляло 72,5 вес. % или 98,5 мол. %.

Пропионовые эфиры поливинилового спирта с различным содержанием эфирных групп получались омылением 98,5 мол. % эфира в абсолютном метаноле различным количеством КОН при комнатной температуре (табл. 4). Реакционная смесь выливалась в воду, тщательно промывалась водой в течение 48 час. и сушилась в вакууме при комнатной температуре и давлении 10 мм рт. ст. Омыление полученного поливинилпропионата до поливинилового спирта производилось с 1% КОН в абсолютном метаноле. Характеристическая вязкость полученного поливинилового спирта составляла $[\eta] = 0,77$.

н.Масляные эфиры поливинилового спирта. н.Масляные эфиры поливинилового спирта в литературе не описаны. Полностью замещенный

Таблица 4

Условия омыления и свойства поливинилпропионатов

№ опыта	Количество КОН в %	Продолжительность в час.	Вид реакционной смеси	Растворитель	Содержание эфирных групп	
					в вес. %	в мол. %
1	0,2	13	Жидкость	Ацетон	62,5	72,6
2	0,3	16	»	»	52,8	53,4
3	0,4	14	Гель	50%-ный водный метанол	40,0	34,7
4	1,0	24	»	Вода	2,0	1,2

н. масляный эфир поливинилового спирта был получен нами эфиризацией поливинилового спирта н.масляным ангидридом в среде пиридина. Реакция проводилась аналогично таковой для поливинилпропионата. Перед осаждением полимера реакционная смесь разбавлялась метанолом. Полимер осаждался в воду, однако пленки при промывке водой в стакане слипались. После промывки в течение 48 час. полимер сушился в вакуум-сушилке при 40° и давлении 10 мм рт. ст. в течение 10 час., затем растворялся в этиловом спирте и осаждался в воду; при этом пленки при промывке не слипались. Сушка до постоянного веса производилась в вакуум-сушилке при 40° и давлении 10 мм рт. ст. В результате получался каучукоподобный светлокоричневый полимер в виде сплошного куска. Содержание эфирных групп 99,95 мол.%.

н.Масляный эфир поливинилового спирта с различным содержанием эфирных групп получался омылением 100%-ного эфира в абсолютном метаноле при комнатной температуре различным количеством KOH (табл 5, опыты 1, 2, 3).

Таблица 5

Условия омыления и свойства н.масляных эфиров поливинилового спирта

№ опыта	Количество KOH в %	Продолжительность в час.	Вид реакционной смеси	Разбавитель	Содержание эфирных групп	
					в вес. %	в мол. %
1	0,5	14	Жидкость	Ацетон	68,3	76,4
2	0,6	14	»	Метиловый спирт	64,2	67,0
3	1,0	12	Гель	50%-ный водный этиловый спирт	43,5	35,4
4	2,0	15	»	Вода	2,0	1,0

Полученные эфиры осаждались в воду, тщательно промывались водой в течение 48 час. и сушились при комнатной температуре в вакууме при давлении 10 мм рт. ст. Характеристическая вязкость поливинилового спирта, полученного из поливинилбутирата омылением, была $[\eta] = 0{,}78$.

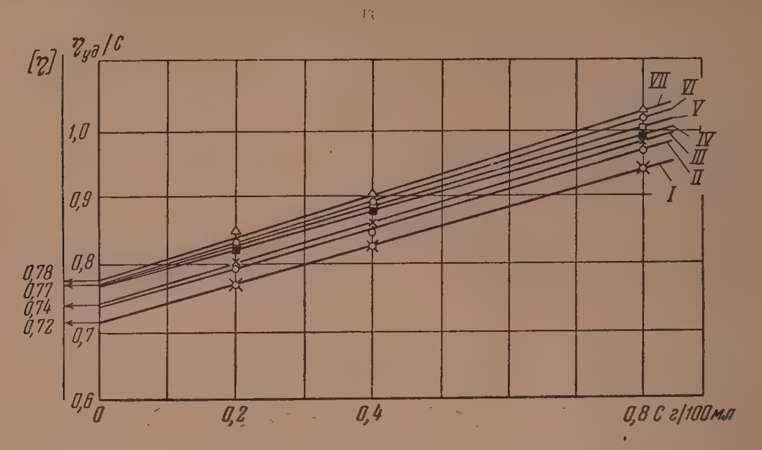
Изомасляные эфиры поливинилового спирта. Изомасляные эфиры поливинилового спирта в литературе не описаны. Почти полностью замещенный изомасляный эфир поливинилового спирта получен нами эфиризацией поливинилового спирта изомасляным ангидридом в пиридине. Реакция протекала аналогично таковой с масляным ангидридом. Реакция завершилась через 9 час. Содержание в полученном продукте эфирных

Таблица 6

Условия омыления и свойства изомасляных эфиров поливинилового спирта

№ по пор.	Количество KOH в %	Продолжительность в час.	Вид реакционной смеси	Разбавитель	Содержание эфирных групп	
					в вес. %	в мол. %
1	0,75	14	Жидкость	Этиловый спирт	68,5	77,70
2	1,0	18	Вязкая жидкость	50%-ный водный этиловый спирт	58,5	56,0
3	2,0	20	Гель	80%-ный водный метиловый спирт	44,3	34,7
4	4,0	48	»	Вода	2,4	1,4

групп составляло 75,3 вес.% или 96,7 мол.%. Изомасляные эфиры поли винилового спирта с различным содержанием эфирных групп получалис омылением 96,7%-ного эфира в абсолютном метаноле при комнатной тем пературе различным количеством KOH (табл. 6, опыты 1, 2, 3).



Зависимость $\eta_{уд}/C$ от C для поливинильных спиртов, полученных из различных эфиров: *1* — из поливинилацетата; *2* — из изомасляного эфира поливинилового спирта; *3* — исходный переосажденный; *4* — из поливинилформиата; *5* — из поливинилпропианата; *6* — из поливинилформиата; *7* — из н. масляного эфира поливинилового спирта

Полученные эфиры осаждались в воду, тщательно промывались вод в течение 48 час. и сушились при комнатной температуре в вакууме п остаточном давлении 10 мм. рт. ст.

Поливиниловый спирт, полученный из изомасляного эфира поливин лового спирта, имел характеристическую вязкость $[\eta] = 0{,}73$.

Зависимость $\eta_{уд.}/C$ от C для поливиниловых спиртов, полученных и различных эфиров, показана графически на фигуре.

ВЫВОДЫ

1. В результате работы синтезированы сложные эфиры поливинилово спирта и кислот: муравьиной, уксусной (и не описанные в литератур пропионовой, масляной и изомасляной, различных степеней замещения от 100 до 30 мол. % (для винилформиата до 10 мол.%).

2. Указанные эфиры поливинилового спирта получены при сохранени средней длины цепей макромолекул в сравнимых пределах, что бы показано омылением полученных эфиров до поливинилового спирта и сра нением их характеристических вязкостей с вязкостью исходного полив нилового спирта, из которого были получены эти эфиры. Характеристич ская вязкость для поливиниловых спиртов, полученных из разли ных полимеров, колебалась в пределах $[\eta] = 0{,}72$ до 0,78 при характ ристической вязкости исходного (переосажденного) поливинилово спирта — 0,74.

3. Для получения указанных эфиров поливинилового спирта были пр менены различные методы. Муравьиные эфиры поливинилового спир различной степени замещения синтезировались путем обработки поли нилового спирта муравьиной кислотой различной концентрации. Дл синтеза уксусных, пропионовых, масляных и изомасляных эфиров практ чески полной степени замещения была применена общая методика эфи

зации путем обработки поливинилового спирта ангидридами соответствующих кислот в среде пиридина. Неполные эфиры были получены методом частичного алкоголиза в метаноле при различной концентрации KOH.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступило 23.IV.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков, Р. К. Гавурина, Б. П. Чеховская, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, № 1, 71.
2. H. Staudinger, Gray, Stark, Ber. **60**, 1782 (1927).
3. H. Staudinger, Ber. **59**, 3019 (1926).
4. H. Staudinger, Ber. **60**, 1658 (1927).
5. Marvel, Inskeep, J. Am. Chem. Soc. **65**, 1710 (1943).
6. H. Staudinger, J. prakt. Chem. **155**, 261 (1946).
7. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН **1946**, № 1, 106.
8. С. Н. Ушаков, Р. К. Гавурина, П. А. Медведева, ЖПХ **21**, № 11 (1948).
9. J. Jones, British Plastics **15**, 380 (1943).
10. С. Н. Ушаков, Сборник трудов по синтетическим смолам и пластмассам, вып. 4, 63—76, 1945, Госхимиздат.
11. Англ. пат. № 924114.
12. F. Kainer, Polyvinylalkohol, 1949.
13. F. Levis, Fr. Muge, Ind. Eng. Chem., An. Ed. **27**, 3, 134 (1945).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 1

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и А. М. ХОМУТОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 4. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ВИНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ С МОНОВИНИЛОВЫМ ЭФИРОМ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Развитие исследований химических реакций полимеризации и сополимеризации на примере простых виниловых эфиров и акриловых производных показывает принципиальную возможность образования полимеров и сополимеров по свободно радикальному механизму [1,2,3]. В ходе изучения выявлены закономерности течения этих реакций и природа инициатора. Важнейшим условием осуществления указанной реакции является выбор инициатора [4]. Существенным положением, касающимся природы радикала, является то, что свободная валентность последнего не должна принадлежать кислороду. Сказанное относится главным образом к инициированию простых виниловых эфиров по свободнорадикальному механизму и, повидимому, имеет большое значение и в других случаях. Ход процесса реакции полимеризации и сополимеризации зависит от реакционной способности мономеров, которая определяется не только кратными связями, но и наличием, например, подвижного водорода гидроксильных груп и т. п.

Недостатком прошлых исследований являлось то, что учитывался весьма схематичный распад, например перекиси бензоила, и принималась во внимание реакция только кратных связей. Между тем исследования в данной области показывают, что эти реакции многогранны и сопровождаются рядом побочных превращений, которые установлены нами путем исследования продуктов реакции, подтверждающих сложное взаимное влияние атомов в молекуле, предсказанное великим русским химиком Марковниковым [5].

В данной работе мы остановились на реакциях сополимеризации моновинилового эфира этиленгликоля с метакриловой кислотой, ее метиловым эфиром и стиролом.

Моновиниловый эфир этиленгликоля [6] $OHCH_2CH_2OCH=CH_2$ содержит явно выраженные реакционные центры: кратную связь, оксониевый кислород и гидроксил с подвижным водородом. Такое строение эфира придает ему ряд особенностей. Например, виниловый эфир этиленгликоля легко изомеризуется и в обычных условиях существует в ассоциированном состоянии [7]:

$$CH_2=CHOCH_2CH_2OH \rightarrow CH_3CH\left<\begin{array}{l}OCH_2\\ OCH_2\end{array}\right|$$

В соответствии с этим моновиниловый эфир этиленгликоля не полимеризуется под влиянием хлоридов металлов, кислот [8].

На основании перечисленных свойств моновинилового эфира этиленгликоля следует ожидать, что при взаимодействии его с метакриловой кислотой и ее метиловым эфиром можно ожидать течения реакций сополимеризации за счет кратных связей, а также течение реакций с участием функциональных групп.

В качестве компонентов сополимеризации, как указывалось выше, взяты: метакриловая кислота, ее метиловый эфир и стирол. Перечисленные виниловые соединения имеют ряд химических особенностей. Например, метакриловая кислота с простыми виниловыми эфирами дает ацилали; метиловый эфир метакриловой кислоты способен к алкоголизу [9]:

$$CH_2=\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}-COOCH_3+ROH\rightarrow CH_2=\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}OOR+CH_3OH.$$

Стирол имеет очень реакционную двойную связь [9]; его фенильная группа не склонна к реакционным превращениям. Стирол имеет строение, у которого кратная связь сопряжена с бензольным ядром

$$CH_2=\overset{H}{C}-C_6H_5$$

Проведенные исследования показали, что виниловый эфир этиленгликоля сополимеризуется с метакриловой кислотой, ее метиловым эфиром и не сополимеризуется со стиролом.

Отсюда можно сделать предположение, что свободный радикал инициатора при взаимодействии с молекулой, содержащей сопряженную связь

$$-C=C-C=O \quad \text{или} \quad -C=C-C_6H_5,$$

образует сложный радикал. Однако характер этого сопряжения резко сказывается на природе возникшего более сложного радикала и поведение их различно: радикал

$$R-CH_2-\underset{\underset{\displaystyle COOCH_3}{\diagdown}}{\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{\diagup}}{C}}-$$

более активен, чем радикал

$$R-CH_2-\underset{\underset{\displaystyle C_6H_5}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}}-$$

Изучение реакции сополимеризации метакриловой кислоты и моновинилового эфира этиленгликоля показало, что в результате их взаимодействия получаются сополимеры. Увеличение в реакционной среде 1-винилоксиэтан-ол-2 приводит к уменьшению выходов и повышению числа звеньев в цепи молекулы (табл. 1). То же было установлено и для других простых виниловых эфиров [1].

Кроме карбоксильных групп, в сополимере определен уксусный альде-

Таблица 1

Выходы и состав сополимеров метакриловой кислоты и моновинилового эфира этиленгликоля

№ по пор.	Молярные соотношения в %: $CH_2{=}C(CH_3)COOH$	Молярные соотношения в %: $CH_2{=}CHOCH_2CH_2OH$	Выходы в %	В сополимерах: определено метакриловой кислоты в %	В сополимерах: определено моновинилового эфира этиленгликоля в %	Состав сополимеров в %: $-CH_2-C(CH_3)(COOH)-$	Состав сополимеров в %: $CH_2-CH(OCH_2CH_2OH)-$
1	100	—	91,5	99,5	—	100	—
2	95	5	78,63	96,75	3,25	96,82	3,18
3	75	25	71,07	88,58	11,42	88,82	11,18
4	50	50	57,35	74,66	25,34	75,05	24,95
5	25	75	41,24	66,2	34,8	66,85	33,15
6	5	95	13,14	40,85	59,15	41,64	58,36
7	—	100	Нет	—	—	—	—

гид, что указывает на наличие ацилалей; последние могли образоваться при течение реакции по следующим схемам:

$$CH_2=C(CH_3)COOH + CH_2=CHOCH_2CH_2OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_2=C(CH_3)COOCH(CH_3)OCH_2CH_2OH$$

$$-CH_2-C(CH_3)(COOH)- + CH_2=CHOCH_2CH_2OH \longrightarrow -CH_2-C(CH_3)(COOCH(CH_3)OCH_2CH_2OH)-$$

$$-CH_2-C(CH_3)(COOH)-CH_2-CH(OCH_2CH_2OH)-CH_2-C(CH_3)(COOCH(CH_3)OCH_2CH_2OH)-$$

В отличие от описанных ранее [3] сополимеров метакриловой кислоты и простых виниловых эфиров настоящие пары мономеров дают нерастворимые набухающие сополимеры. При этом следует отметить, что «сшивание» молекул высокомолекулярных соединений наблюдается при молярном соотношении исходных мономеров или же при избытке 1-винилоксиэтан-ол-2. Так как простые виниловые эфиры, не содержащие гидроксила, не дают «сшивания», то данное явление в этом случае следует отнести за счет гидроксила 1-винилоксиэтан-ол-2.

$$-CH_2-C(CH_3)(COOH)-\cdots-CH_2-CH(OCH_2CH_2O[H\ \ HO]OC)-$$

$$OC-C(CH_3)(-CH_2-)-$$

или сначала получается дивинильное соединение:

$$CH_2 = C(CH_3)COOH + CH_2 = CHOCH_2CH_2OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_2 = C(CH_3) - COOCH_2CH_2OCH = CH_2 + H_2O,$$

которое и вступает в реакции сополимеризации.

Переходим к изложению сополимеризации другого представителя акрилового ряда — метилового эфира метакриловой кислоты с 1-винилоксиэтан-ол-2. В этом случае также понижаются выходы сополимера и увеличивается содержание звеньев в цепи молекулы с повышением в среде монивинилового эфира этиленгликоля. Наблюдается образование трехмеров с увеличением в реакционной среде 1-винилоксиэтан-ол-2 больше 50 мол. %, что следует отнести, повидимому, за счет алкоголиза:

$$-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)- \quad -CH(OCH_2CH_2OH)-CH_2- \longrightarrow -CH_2-C(CH_3)(COOCH_2-CH_2-O-CH-CH_2)-$$

или образуется сначала дивинильное соединение

$$CH_2 = C(CH_3)(COOCH_3) + CH_2 = CHOCH_2CH_2OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_2 = C(CH_3) - COOCH_2CH_2OCH = CH_3 + CH_3OH$$

которое и вступает в реакцию сополимеризации. В этой же среде одновременно с трехмерами получаются и сополимеры, которые хорошо растворяются в ацетоне, однако по своему составу не соответствуют полимеру метилового эфира метакриловой кислоты (табл. 2). Так как изучаемая нами пара мономеров близка по содержанию углерода, то состав сополимеров устанавливался определением функциональных групп (табл. 2).

Опыты сополимеризации стирола и моновинилового эфира этиленгликоля не дали положительных результатов, во всех случаях был выделен полистирол (табл. 3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования применялись свежеперегнанные мономеры, характеризующиеся следующими показателями. Метакриловая кислота: т. кип. 160°; n_D^{20} 1,4313; d_4^{20} 1,0153; кислотное число 650 мл KOH. Метиловый эфир метакриловой кислоты: т. кип. 100,5°; n_D^{20} 1,4150; d_4^{20} 0,936. Стирол: т. кип. 146°; n_D^{20} 1,5420; d_4^{20} 0,9072.

Моновиниловый эфир этиленгликоля: т. кип. 140°; n_D^{20} 1,4368; d_4^{20} 0,9805; метанол с т. кип. 64—65°; n_D^{20} 1,3300; бензол с т. кип. 80—80,5°; n_D^{20} 1,5010, ацетон с т. кип. 56°; n_D^{20} 1,3595.

Таблица 2

Выходы и состав сополимеров метилового эфира метакриловой кислоты и моновинилового эфира этиленгликоля

№ по пор.	Молярные соотношения в %		Выходы в %	В сополимерах определено звеньев		Состав сополимеров в мол. %	
	$CH_2{=}C(CH_3)COOCH_3$	$CH_2{=}CHOCH_2CH_2OH$		$—CH_2—C(CH_3)(COOCH_3)—$	$—CH_2—C(H)(OCH_2CH_2OH)—$	$—CH_2—C(CH_3)(COOCH_3)—$	$CH_2—C(H)(OCH_2CH_2OH)$
1	100	—	97,00	100	—		
2	95	5	88,2	85,7	14,3	84,06	15,94
3	75	25	70,12	83,17	16,83	81,3	18,7
4	55	50	62,00	56,0	44,0*	50,66	79,34
5	25	75	29,00	51,39	48,61	48,20	51,8
6	5	95	10,23	33,9	66,1	31,10	68,90
7	—	100	Нет	—	—	—	—

* Состав сополимера, рассчитанный по элементарному анализу CuH: звеньев метилового эфира метакриловой кислоты — 56,9%, моновинилового эфира этиленгликоля — 43,1 мол. %.

Таблица 3

Выходы и состав полимеров

№ по пор.	Молярные соотношения в %		Выходы в %	% C	%H
	$CH_2=CHC_6H_5$	$CH_2=CHOCH_2CH_2OH$			
1	100	—	91,0	92,2	
2	75	25	58,6	92,52	7,66
				92,40	7,85
3	50	50	51,46	92,15	7,73
				92,15	2,87
4	25	75	18,59	92,19	8,07
				91,95	7,99

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Сополимеризация проводилась в стеклянных ампулах при 60+1°. Для реакции брались 10 г исходных продуктов в различных молярных соотношениях и 0,2% перекиси бензоила от суммарного веса мономеров. Процесс протекал непрерывно в течение 100 час. до получения твердых или высоковязких продуктов. В этих же условиях ставились контрольные опыты раздельной полимеризации под влиянием перекиси бензоила перечисленных выше мономеров. После окончания процесса ампулы охлаждались до 0°. Очистка продуктов реакции проводилась растворением и осаждением их. В тех же случаях, когда после реакции не было установлено выпадения осадков, производилась разгонка содержимого ампул.

При наличии полимеров растворение и осаждение велось до полного удаления исходных мономеров. Затем высокомолекулярные продукты сушились до постоянного веса. Дальше следовало определение состава сополимеров. Растворы, полученные после осаждения и растворения, разгонялись под вакуумом с применением охлаждаемых ловушек. Остаток в перегонной колбе сушился до постоянного веса. В отогнанных растворах

производилось определение исходных мономеров. На основании полученных данных рассчитывался состав сополимеров и подсчитывался баланс продуктов реакции. Приводим наиболее характерные данные из многочисленных исследований по изучению сополимеризации.

1. Сополимеризация метакриловой кислоты и моновинилового эфира этиленгликоля

Для сополимеризации взято 5 г метакриловой кислоты и 5 г моновинилового эфира этиленгликоля (молярные соотношения 1 : 1). Условия сополимеризации и выделения сополимеров описаны выше. Полученный сополимер не растворялся в метаноле и представлял набухший гель. Последний обработан серным эфиром до отсутствия реакции на двойные связи и карбоксильные группы. Вследствие того что содержание углерода в исходных мономерах очень близко,— у метакриловой кислоты % C 55,8 и моновинилового эфира этиленгликоля % C 54,54, то элементарный анализ в данном случае проводить нецелесообразно. Поэтому состав сополимеров устанавливался определением карбоксильных групп. При этом в контрольном образце полимера метакриловой кислоты карбоксильная группа оттитровывалась до 99—100%. Применение метода титрования карбоксильных групп позволяет установить состав сополимеров.

В результате этих исследований были выделены: а) 5,7546 г сополимера; б) 3,8718 г вещества, оставшегося в перегонной колбе после разгонки; в) 0,1 г метакриловой кислоты и 0,12 г винилового эфира этиленгликоля, которые были определены титрованием смеси растворителя и осадителя. Всего определено 9,74 г, что составляет 97,4% от суммы мономеров, взятых для реакции.

Анализ сополимера показал содержание в нем 57,8% карбоксильных групп, что соответствует тому же процентному содержанию метакриловой кислоты. Остаток в перегонной колбе также анализировался на содержание карбоксильных групп, кроме того, титрованием определялся уксусный альдегид (иодометрический метод). В результате этих анализов найдены карбоксильные группы и уксусный альдегид.

Проводилось также изучение реакции сополимеризации указанных мономеров при других молярных соотношениях. После завершения реакции продукты обрабатывались в условиях предыдущего опыта. Исследование состава полученных сополимеров приведено в табл. 1.

Таким образом, в состав сополимеров входят звенья метакриловой кислоты, 1-винилоксиэтан-ол-2 и ацилали.

2. Сополимеризация $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ и $CH_2=CHOCH_2CH_2OH$ (молярные соотношения 1 : 1)

Для сополимерзации взято 2,65 г метилового эфира метакриловой кислоты и 2,35 г моновинилового эфира этиленгликоля. Условия сополимеризации и очистки сополимеров приведены выше. Сополимер не растворялся в ацетоне полностью. Раствор содержал набухший гель, который обработан ацетоном, затем серным эфиром до отсутствия реакции на двойные связи. Гель сополимера высушен и определен выход в количестве 2,67 г. Раствор (0,5 мл), полученный после выделения и очистки сополимера, с метанолом осадка не дал, с водой осадок был получен. Поэтому весь раствор был медленно вылит в воду. В результате выпал осадок, который был промыт до отсутствия реакции на двойную связь, высушен и взвешен; выход 0,43 г.

Таким образом, выделено два продукта, которые по данным элементарного анализа имели: % C 57,78 (гель) и % C 58,30 (растворимый сополимер). Вследствие того что содержание углерода в исходных мономерах отличается только на 5,5%, состав сополимеров устанавливался опреде-

лением гидроксильных групп 1-винилоксиэтан-ол-2. В растворах после отделения сополимеров определен титрованием метиловый эфир метакриловой кислоты.

После разгонки этого раствора в перегонной колбе и дополнительной сушки под вакуумом осталась жидкость в количестве 1,63 г, которая представляла смесь исходных мономеров и продуктов их превращений. Таким образом, из общего количества мономеров взято 5 г, выделено 4,83 г.

Проводилось также изучение реакции сополимеризации указанных мономеров при других молярных соотношениях. После окончания реакции продукты обрабатывались в условиях предыдущих опытов. Исследование состава полученных сополимеров приведено в табл. 2.

Следует отметить, что сополимеры не растворяются в ацетоне, если реакция протекала при молярном соотношении $CH_2 = C(CH_3)COOCH_3$ и $CH_2 = CHOCH_2CH_2OH$ — 1 : 3; при обратном соотношении указанных мономеров, т. е. 3 : 1, полученные сополимеры хорошо растворяются в ацетоне.

3. Взаимодействие $CH_2 = CHC_6H_5$ и $CH_2 = CHOCH_2CH_2OH$

Указанные мономеры исследовались при различных молярных соотношениях. Условия полимеризации описаны выше. Выделены полимеры, которые были обработаны метанолом до отсутствия реакции на двойные связи. Полимеры были высушены и анализировались на содержание С и Н. Результаты приведены в табл. 3 для нескольких соотношений. Из табл. 3 следует, что во всех указанных опытах выделен чистый стирол, т. е. сополимеризация не прошла.

ВЫВОДЫ

1. Получены сополимеры метакриловой кислоты и ее метилового эфира с моновиниловым эфиром этиленгликоля.

2. Показано, что увеличение моновинилового эфира этиленгликоля в реакционной среде снижает выходы сополимеров и приводит к образованию трехмеров.

3. Установлено, что стирол и моновиниловый эфир этиленгликоля не дают сополимеров в присутствии перекиси бензоила.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 25.IX.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 6, 1049.
2. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 2, 323.
3. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 3, 484.
4. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 5, 924.
5. В. В. Морковников, Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях, Университетская типография, Казань, 1869.
6. М. Ф. Шостаковский, Г. Н. Грачева, ЖОХ 19, 1250 (1949).
7. М. Ф. Шостаковский, М. И. Батуев, П. В. Тюпаев, ДАН 89, 801 (1953).
8. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, 1952, стр. 98.
9. Мономеры (сборник статей), 1951, стр. 141, 177.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1955, № 1

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и А. М. ХОМУТОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 5. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Исследованные реакции полимеризации и сополимеризации на примере метакриловой кислоты, ее метилового эфира и некоторых представителей простых виниловых эфиров позволили значительно расширить имеющиеся представления в данной области [1,2,3]. В ходе этих исследований установлено, например, что большую роль играет природа радикалов, в частности радикалов, образуемых при распаде перекиси бензоила. Последние не инициируют реакцию полимеризации простых виниловых эфиров. Этот факт, с нашей точки зрения, объясняется тем, что свободная валентность этого радикала принадлежит кислороду. Радикалы, свободные валентности которых принадлежат C, N, S и другим элементам, проявляют свои свойства и в превращениях простых виниловых эфиров. Что же касается роли перекиси бензоила и радикалов, образованных в итоге ее распада, например в реакциях сополимеризации, то радикалы инициируют сначала производные метакриловой кислоты, в результате чего образуется сложный радикал следующего строения:

$$R-CH_2-\dot{C}\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown COOCH_3\end{matrix}$$

со свободной валентностью у углерода, который далее и вовлекает в сополимеризацию простые виниловые эфиры. Отмечено, что для сополимеризации с простыми виниловыми эфирами целесообразно влияние сопряженных кратных связей вышеприведенного сложного радикала [4,5].

Кроме этих факторов, влияние на течение процессов сополимеризации оказывает концентрация простых виниловых эфиров. Одновременно наблюдается повышение числа звеньев простого винилового эфира, входящих в состав цепи сополимера. Расширение представлений в области реакции полимеризации и сополимеризации достигнуто нами благодаря изучению этих реакций на примере соединений, обладающих близким общим строением, но отличающихся друг от друга наличием разных заместителей. Это позволяет наглядно выяснить влияние атомов и отдельных групп молекул в свете учения Морковникова [6].

Несмотря на то что производные акрилатов от состава метакрилатов отличаются лишь наличием метильной группы в α-положении, это заметно сказывается на течении процессов полимеризации, сополимеризации и свойствах конечных продуктов. Сказанное служит основанием для предположения, что в данном случае инициирующее начало сложного радикала

$$R-CH_2-\dot{C}\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown COOCH_3\end{matrix}$$

повидимому, более эффективно, чем у соответствующего радикала метилового эфира метакриловой кислоты:

$$R-CH_2-C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown COOCH_3\end{matrix}$$

Реакция сополимеризации и свойства радикала изучались на примере метилового эфира акриловой кислоты и простых виниловых эфиров. Однозначно, соответственно, явилось дальнейшим изучением свойств обоих компонентов. В этой реакции метиловый эфир акриловой кислоты более реакционен, чем метиловый эфир метакриловой кислоты. Эфирная группа легко и количественно омыляется у полиакрилата в противоположность полиметилметакрилату.

Наконец, следует указать, что конечные продукты получаемых полимеров и сополимеров более эластичны, чем полимеры и соответствующие сополимеры метилового эфира метакриловой кислоты. Что касается сополимеризации метилового эфира акриловой кислоты с простыми виниловыми эфирами, то по этому вопросу имеются лишь отрывочные указания [7]. Приводятся примеры сополимеризации в эмульсиях и ссылки на выпуск ряда промышленных продуктов. Однако отсутствуют данные, касающиеся хода этих реакций. Имеется лишь указание, что радикал винилалкиловых эфиров по своей активности по отношению к мономеру метилового эфира акриловой кислоты приблизительно одинаков с винилацетатом [8]. Одновременно делаются выводы, что винилалкиловые эфиры не дают высокомолекулярных соединений, например с винилацетатом. Кроме этих, нет других литературных данных о сополимеризации простых виниловых эфиров с метиловым эфиром акриловой кислоты. Между тем реакции сополимеризации простых виниловых эфиров с производными акриловой кислоты представляют большой интерес. В связи с этим нами проведены исследования простых виниловых эфиров совместно с метиловым эфиром акриловой кислоты для изучения реакционной способности их. Изучение хода реакций и состава сополимеров показывает, что с увеличением концентрации простых виниловых эфиров в реакционной среде уменьшаются выходы сополимеров и повышается процент звеньев простых виниловых эфиров в цепи сополимера. Сравнение состава, строения и свойств сополимеров простых виниловых эфиров и метилового эфира метакриловой кислоты с соответствующими сополимерами метилового эфира акриловой кислоты показывают существенное различие. К этому относится и то, что вхождение звеньев в цепь молекулы для последних пар (табл. 1) больше.

В табл. 1 приведен состав сополимеров на основании данных элементарного анализа и результатов омыления сложных эфирных групп звеньев метилакрилата.

Относительно свойств сополимеров можно указать, что сополимеры метилового эфира акриловой кислоты и винилалкиловых эфиров обладают более повышенной эластичностью, чем полимер метилакрилата. Если же в состав сополимера вступают звенья винилфенилового эфира, то в этом случае значительно снижается эластичность. По степени эластичности сополимеры и полимеры метилового эфира акриловой кислоты можно расположить в следующий ряд (обозначения условные):

$$-CH_2-\underset{COOCH_3}{\overset{H}{\underset{|}{C}}}-CH_2-\underset{OC_4H_9}{\overset{H}{\underset{|}{C}}}- > -CH_2-\underset{COOCH_3}{\overset{H}{\underset{|}{C}}}-CH_2-\underset{OC_2H_5}{\overset{H}{\underset{|}{C}}}- >$$

$$> -CH_2-\underset{COOCH_3}{\overset{H}{\underset{|}{C}}}- > -CH_2-\underset{COOCH_3}{\overset{H}{\underset{|}{C}}}-CH_2-\underset{OC_6H_5}{\overset{H}{\underset{|}{C}}}-$$

Таблица 1

Сравнение состава звеньев сополимеров простых виниловых эфиров с метилметакрилатом и метилакрилатом

Наименование звеньев и молярное соотношение исходных мономеров	% (молярных) звеньев акрилатов, входящих в сополимер со следующими звеньями		
	$-CH_2-CH(OC_2H_5)-$	$-CH_2-CH(OC_4H_9)-$	$-CH_2-CH(OC_6H_5)-$
(При молярном соотношении 1:1)			
Звенья метилметакрилата	85,35	86,4	81,05
Звенья метилакрилата	71,8	67,3	72,4
(При молярном соотношении 1:3)			
Звенья метилметакрилата	78,35	76,33	65,38
Звенья метилакрилата	55,9	59,1	57,9

Ход сополимеризации метилового эфира акриловой кислоты и простых виниловых эфиров может быть изображен следующей схемой:

$$n\,CH_2 = CHCOOCH_3 + m\,CH_2 = CHOR \rightarrow$$

$$\cdots - \left[-CH_2 - \underset{COOCH_3}{\overset{H}{C}} - \right]_x - \cdots - \left[-CH_2 - \underset{OR}{\overset{H}{C}} - \right]_y - \cdots, \text{ где } R - Al_k, Ar.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества применялись свежеперегнанные и характеризовались следующими показателями:

Метиловый эфир акриловой кислоты: т. кип. 80—81°; n_D^{20} 1,3780; d_4^{20} 0,9550.

Винилэтиловый эфир: т. кип. 35,9°; n_D^{20} 1,3778; d_4^{20} 0,7533.

Винил-н.бутиловый эфир: т. кип. 93,5—93,7°; n_D^{20} 1,4028; d_4^{20} 0,7791.

Винилфениловый эфир: т. кип. 155—156°; n_D^{20} 1,5225; d_4^{20} 0,9765.

Ацетон: т. кип. 56,5°; n_D^{20} 2,3595

Метанол: т. кип. 64—65°; n_D^{20} 1,3300

Методика эксперимента. Сополимеризация производилась в стеклянных ампулах при 60 ± 1°. В качестве инициатора реакции применялась перекись бензола. Компоненты реакции брались в различных молярных соотношениях. Реакция протекала непрерывно 40 час. до получения твердых или высоковязких продуктов. После окончания реакции ампулы охлаждались при 0°. В этих же условиях раздельно ставились контрольные опыты для изучения условий полимеризации исходных продуктов. Продукты реакции растворялись, осаждались, а затем экстрагировались до отсутствия реакции на двойную связь. Дальше следовала обработка полученных продуктов селективными растворителями и сушка до постоянного веса. Продукты полимеризации анализировались на углерод, водород и рассчитывался состав.

С целью проверки способности применяемых мономеров к свободно радикальной полимеризации ставились контрольные испытания.

1. Опыты по изучению склонности к полимеризации метилового эфира акриловой кислоты под влиянием перекиси бензоила проводились по указанной выше методике. Первые опыты показали весьма бурное течение реакции (со взрывом), поэтому количество перекиси бензоила было уменьшено до 0,05%. Продолжительность полимеризации 40 час. Полимер метилакрилата растворялся в ацетоне, труднее — в бензоле и не растворялся в метаноле, серном эфире и воде. Очищенный полимер по данным элементарного анализа содержал следующее количество углерода и водорода:

Найдено %: C 55,76; 55,75; H 7,22; 7,24
Вычислено %: C 55,80; H 7,00

2. Винилэтиловый, винилбутиловый и винилфениловый эфиры нагревались в присутствии перекиси бензоила в течение 40 час. После разгонки собраны исходные эфиры и на дне имеется незначительный остаток осмолившегося вещества.

I. Сополимеризация метилового эфира акриловой кислоты и винилэтилового эфира

Для сополимеризации взято 7,13 г (0,083 моля) метилового эфира акриловой кислоты и 17,87 г (0,248 моля) винилэтилового эфира (т. е. молярные соотношения 1 : 3). Содержимое ампулы имело вязкую консистенцию.

Растворимость сополимеров исследовалась путем подбора растворителей; показано, что сополимер растворяется в метаноле и не растворяется в бензине (т. кип.—70—80°). Между тем полимер метилового эфира акриловой кислоты в метаноле не растворяется. Высушенный сополимер с точностью до 0,0001 г анализировался на содержание С и Н. Кроме того, омылением сополимера в спиртовом щелочном растворе устанавливалось содержание в нем звеньев метилового эфира акриловой кислоты. Раствор после осаждения сополимеров анализировался на содержание винилэтилового эфира, не вошедшего в реакцию сополимеризации. Методом иодометрического титрования было определено 10,56 г винилэтилового эфира.

По указанной выше методике исследовалась сополимеризация метилового эфира акриловой кислоты с винилэтиловым эфиром и при других молярных соотношениях исходных мономеров. Исключением в этом случае являлось то, что количество перекиси бензоила было уменьшено до 0,05%, так как при бо́льших количествах ее сополимеризация протекала со взрывом. Соотношения исходных мономеров, выходы и состав сополимеров приведены в табл. 2.

Таблица 2

Выходы и состав сополимеров метилового эфира акриловой кислоты и винилэтилового эфира

Содержание исходных мономеров в мол. %		Выходы сополимеров в %	Данные элементарного анализа		Молярный состав звеньев сополимера в %		% звеньев метилакрилата в сополимере (определение омылением)
$CH_2{=}CHCOOCH_3$	$CH_2{=}CHOC_2H_5$		% C	% H	$-CH_2-CH(COOCH_3)-$	$-CH_2-CH(OC_2H_5)-$	
100	—	92	55,75	—	100	—	99,9
75	25	87,8	57,08 57,00	7,84 7,77	87,14	12,86	86,48
50	50	72,2	58,34 58,59	8,02 8,01	71,8	28,2	73,96
25	75	45,3	59,79 59,85	8,52 8,48	55,9	44,1	61,3
—	100	Нет	—	—	—	—	—

Таблица 3

Выходы и состав сополимеров метилового эфира акриловой кислоты и винил-н.бутилового эфира

Содержание исходных мономеров в мол. %		Выходы полимеров и сополимеров в %	Данные элементарного анализа		Молярный состав звеньев сополимеров в %		% звеньев метилакрилата в сополимере (определение омылением)
$CH_2{=}CHCOOCH_3$	$CH_2{=}CHOC_4H_9$		% C	% H	$-CH_2-C(H)(COOCH_3)-$	$-CH_2-C(H)(OC_4H_9)-$	
100	—	92,0	55,76 55,75	7,22 7,24	100	—	99,02
75	25	86,84	58,46 58,54	7,88 7,89	84,9	15,1	81,78
50	50	72,0	61,76 61,51	8,91 8,90	67,3	32,7	61,75
25	75	39,2	62,96 62,68	9,35 9,21	59,1	40,9	53,59
—	100	Нет	—	—	—	—	—

Состав сополимеров, рассчитанный на основании элементарного анализа, совпадает с данными, полученными прямым определением звеньев метилового эфира акриловой кислоты. Определение звеньев велось омылением сополимеров в щелочном спиртовом растворе с последующим оттитрованием щелочи кислотой.

Количество звеньев метилового эфира акриловой кислоты, рассчитанное по элементарному анализу, удовлетворительно совпадает с количеством тех же звеньев, определенных путем омыления спиртовым щелочным раствором эфирных групп метилакрилата.

II. Сополимеризация метилового эфира акриловой кислоты и винил-н.бутилового эфира

Для сополимеризации взято 5,56 г (0,0646 моля) метилового эфира акриловой кислоты и 19,44 г (0,194 моля) винил-н.бутилового эфира (молярные соотношения 1 : 3). Содержимое ампулы имело вязкую консистенцию. Условия сополимеризации описаны выше. Растворимость сополимеров исследовалась путем подбора растворителей; показано, что сополимер растворяется в ацетоне и осаждается бензином (погон 70—80°). Сополимер обрабатывался бензином до отсутствия реакции на кратные связи. Высушенный до постоянного веса сополимер анализировался на C и H. Звенья метилового эфира акриловой кислоты определялись в сополимере путем омыления в щелочном спиртовом растворе. В табл. 3 показаны результаты анализа и состав сополимеров.

Раствор после отделения сополимера анализировался на содержание винилбутилового эфира иодометрическим методом [9]. Сополимеризация метилового эфира акриловой кислоты и винил-н. бутилового эфира велась и при других соотношениях исходных мономеров. Выходы сополимеров и состав приведены в табл. 3.

Для проверки метода проводилось омыление эфирных групп метилакрилата. Омылялся полимер щелочным спиртовым раствором при нагревании, затем оттитровывалась оставшаяся щелочь и производился расчет на метиловый эфир акриловой кислоты. Учитывая различные методы определения, следует считать сходимость полученных результатов достаточно удовлетворительной.

III. Сополимеризация метилового эфира акриловой кислоты и винилфенилового эфира

Для сополимеризации взято 4,9 г метилового эфира акриловой кислоты и 20,1 г винилфенилового эфира (молярные соотношения 1 : 3). Содержимое ампулы имело вязкую консистенцию. Условия сополимеризации описаны выше. Сополимеры растворялись в ацетоне и осаждались метанолом. Сополимеры обрабатывались метанолом до полного удаления мономеров. Затем следовала сушка до постоянного веса. Высушенные сополимеры анализировались на содержание С и Н. Рассчитан состав сополимеров по элементарному анализу. Одновременно определены звенья метилового эфира акриловой кислоты омылением эфирных групп. Омыление проводилось щелочным спиртовым раствором при нагревании.

Рассчитанный состав сополимеров по данным элементарного анализа и определенный прямым методом дают хорошую сходимость. Сополимеризация метилового эфира акриловой кислоты и винилфенилового эфира была проведена и при других концентрациях исходных мономеров. Выходы и состав сополимеров и полимеров приведены в табл. 4.

Таблица 4

Выходы и состав сополимеров метилового эфира акриловой кислоты и винилфенилового эфира

Содержание исходных мономеров в мол. %		Выходы полимеров и сополимеров в %	Данные элементарного анализа		Молярный состав звеньев сополимеров в %		% звеньев метилакрилата в сополимере (определение омылением)
$CH_2{=}CHCOOCH_3$	$CH_2{=}CHOC_6H_5$		% C	% H	$-CH_2-CH(COOCH_3)-$	$-CH_2-CH(OC_6H_5)-$	
100	—	92,0	57,75	7,20	100	—	—
75	25	77,6	60,65 60,45	6,61 6,57	85,1	14,9	79,8
50	50	58,8	64,03 64,33	6,93 7,09	72,4	27,6	64,04
25	75	33,2	67,98 67,93	6,91 6,68	57,9	42,1	49,30
—	100	Нет	—	—	—	—	—

Растворы после отделения сополимеров анализировались на содержание исходных мономеров. Метиловый эфир акриловой кислоты определялся омылением щелочным спиртовым раствором; найдено метилового эфира акриловой кислоты 0,28 г.

Винилфениловый эфир получен путем разгонки. Сначала отгонялись органические растворители в присутствии гидрохинона, а затем остаток обрабатывался водой, сушился поташом и разгонялся. Собранная жидкость в количестве 14,2 г после разгонки при 154—155° имела n_D^{20} 1,5220; d_4^{20} 0,9758. Показатели соответствуют винилфениловому эфиру [9]. Пленки, полученные из сополимеров метилового эфира метакриловой кислоты и винилфенилового эфира, были хрупкие и не имели каучукоподобного вида, который свойствен полимерам метилакрилата.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы условия сополимеризации метилового эфира акриловой кислоты с винилэтиловым, винил-н.бутиловым и винилфениловым эфирами. Получены сополимеры метилового эфира акриловой кислоты с винилэтиловым, винил-н. бутиловым и винилфениловым эфирами.

2. Установлено, что состав сополимеров зависит от концентрации простых виниловых эфиров и метилового эфира акриловой кислоты, присутствующего в данной реакции.

3. Сополимеры метилового эфира акриловой кислоты и простых виниловых эфиров содержат бо́льшее число звеньев последних в своем составе, чем сополимеры метилового эфира метакриловой кислоты и тех же простых виниловых эфиров.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23.XII. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 6, 1049.
2. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 2, 323.
3. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 3, 484.
4. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 5, 924.
5. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 5, 924.
6. В. В. Морковников, Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях, Изд. Казанского ун-та, Казань, 1869, стр. 50.
7. E. K. Monomers, Blout a. H. Mark, Interscience publishers, N. Y. стр. 43.
8. С. Н. Ушаков, С. П. Минцинглер и Г. А. Штрайхмон, Усп. хим., 19, 3, 278 (1950).
9. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, 1952, стр. 87.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 1

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, В. А. ГЛАДЫШЕВСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 1. СТУПЕНЧАТЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИВИНИЛБУТИЛОВОГО ЭФИРА

Предыдущими исследованиями установлено, что процессы полимеризации винилалкиловых эфиров проходят цепным путем [1,2]. Однако в последнее время нами найдено, что в определенных условиях винилалкиловым эфирам присущ и ступенчатый вид полимеризации [3].

Отличительной чертой цепных свободно-радикальных и ионных реакций является то, что в этих случаях образуются высокомолекулярные соединения независимо от времени и не получается низкомолекулярных продуктов типа димеров, тримеров и т. п. Свободно-радикальная цепная полимеризация происходит за счет раскрытия двойных связей и последующего присоединения молекул согласно следующей схеме [4]:

$$RCH = CH_2 + RCH = CH_2 \rightarrow -\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}} - CH_2- \text{ и т. д.}$$

По ионно-цепному механизму полимеризации процесс представляется следующим образом [2].

$$CH_2 = CHX + H^+ \rightarrow CH_3 - \overset{+}{C}HX; \quad CH_3 - \overset{+}{C}HX + CH_2 =$$

$$= CHX \rightarrow CH_3 - \underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \overset{+}{C}HX, \text{ и т. д.}$$

Цепная полимеризация винилалкиловых эфиров является прекрасным синтетическим методом для получения высокомолекулярных продуктов любой сложности.

Особый интерес представляет ступенчатый вид ионной полимеризации винилалкиловых эфиров по той причине, что он позволяет получить простейшие продукты полимеризации: димеры, тримеры и т. д., на примере которых наглядно изучается порядок присоединения мономеров и строение конечных звеньев, а также устанавливается изменение химических и физических свойств соединений при переходе их от мономера к *n*-мерам.

Для ступенчатой полимеризации считается характерным, во-первых, наличие концевой группы, во-вторых, то, что присоединение каждой новой молекулы мономера сопровождается перемещением атомов водорода или целых групп [4,5]. Ступенчатой полимеризации способствуют соединения, содержащие в своем составе подвижный водород; к таким соединениям относятся, например вода, спирт и т. п.

Роль этих соединений многогранна в связи с тем, что они могут служить катализаторами процесса и участвовать в формировании конечных звеньев. Достаточно, например, следов воды, чтобы вызвать полимеризацию окиси этилена, которая в сухом состоянии очень устойчива. Схему полимеризации окиси этилена можно представить следующим образом [6]:

$$CH_2{-}CH_2 + H_2O \rightarrow HOCH_2CH_2OH$$
(эпоксидный цикл через O)

$$HOCH_2CH_2OH + CH_2{-}CH_2 \rightarrow HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH \text{ и т. д.,}$$
(эпоксидный цикл через O)

т. е. процесс идет ступенчатым путем.

В предыдущих работах [3] при исследовании поведения смесей винилбутилового эфира и бутанола в процессе полимеризации нами было выделено, наряду с полимером, соединение 1,1,3-трибутоксибутан —

$$CH_3CH(OC_4H_9)CH_2CH(OC_4H_9)_2.$$

Присутствие 1,1,3-трибутоксибутана в продуктах реакции навело нас на мысль, что в определенных условиях, а именно, когда винилалкиловый эфир содержит примесь спирта, полимеризация эфира проходит ступенчатым путем. Присутствующий в смеси спирт при взаимодействии с винилалкиловым эфиром дает ацеталь и далее в реакции между ацеталем и винилалкиловым эфиром образуется 1,1,3-трибутоксибутан

$$CH_2=CHOR + ROH = CH_3CH(OR)_2 \qquad (1)$$

$$CH_3CH(OR)_2 + CH_2=CHOR = CH_3CH(OR)CH_2CH(OR)_2 \qquad (2)$$

Синтез ацеталей на базе простых виниловых эфиров (реакция 1) хорошо известен и описан в работе Шостаковского и Герштейн [7]. Реакция (2) (взаимодействие дибутилацеталя с винилбутиловым эфиром) проводилась нами специально для того, чтобы объяснить наличие 1,1,3-трибутоксибутана при полимеризации смеси винилбутилового эфира и бутанола [3]. Далее, в результате реакции между 1,1,3-трибутоксибутаном и винилбутиловым эфиром возможно постепенное усложнение молекулы, происходящее следующим путем:

$$CH_3CH(OR)CH_2CH(OR)_2 + CH_2=CHOR = CH_3CH(OR)CH_2CH(OR)CH_2CH(OR)_2 \qquad (3)$$

$$CH_3CH(OR)CH_2CH(OR)CH_2CH(OR)_2 + CH_2=CHOR = CH_3CH(OR)CH_2CH(OR)CH_2CH(OR)CH_2CH(OR)_2 \text{ и т. д.} \qquad (4)$$

т. е. наблюдается последовательное образование димера, тримера и т. д. с уже сформированными концевыми группами. В качестве концевой группы мы принимаем ацетальную, которая образуется, как указано выше, в итоге присоединения спирта по двойной связи.

Для подтверждения высказанного положения в настоящем исследовании проводились синтезы поливинилбутиловых эфиров. Первым этапом

являлось взаимодействие дибутилацеталя и винилбутилового эфира. Подобная реакция описана в работе Хоглина и Хирша [8]. Полученные при этом взаимодействии бутоксисоединения в последующих реакциях соединялись с винилалкиловыми эфирами.

Нами были осуществлены следующие синтезы:

1) Синтез 1,1,3-трибутоксибутана

$$CH_3CH(OC_4H_9)_2 + CH_2=CHOC_4H_9 = CH_3CH(OC_4H_9)CH_2CH(OC_4H_9)_2 \quad (I)$$

2) Синтез 1,1,3,5-тетрабутоксигексана

$$CH_3CH(OC_4H_9)CH_2CH(OC_4H_9)_2 + CH_2=CHOC_4H_9 = CH_3CH(OC_4H_9)CH_2CH(OC_4H_9)CH_2CH(OC_4H_9)_2 \quad (II)$$

3) Синтез 1,1,3,5,7-пентабутоксиоктана

$$CH_3CH(OC_4H_9)CH_2CH(OC_4H_9)CH_2CH(OC_4H_9)_2 + CH_2=CHOC_4H_9 = CH_3CH(OC_4H_9)CH_2CH(OC_4H_9)CH_2CH(OC_4H_9)CH_2CH(OC_4H_9)_2 \quad (III)$$

Кроме того, было показано, что получающиеся в процессе реакции продукты (I), (II), (III) далее реагируют с исходным винилбутиловым эфиром, в результате чего образуются более сложные соединения с соответствующим количеством бутоксигрупп. Например при синтезе 1,1,3-трибутоксибутана, кроме последнего, образуется 1,1,3,5-тетрабутоксигексан; при синтезе 1,1,3,5-тетрабутоксигексана, наряду с основным продуктом реакции, был получен 1,1,3,5,7-пентабутоксиоктан. При синтезе 1,1,3,5,7-пентабутоксиоктана была выделена незначительная фракция (0,6 г) с т. кип. 215—220° (3 мм); n_D^{20} 1,4520. Можно предположить в этой фракции наличие соединения

$$CH_3CH(OC_4H_9)CH_2CH(OC_4H_9)CH_2CH(OC_4H_9)CH_2CH(OC_4H_9)CH_2CH(OC_4H_9)_2$$

1,1,3,5,7,9-гексабутоксидекана. Однако выделить более высокомолекулярные соединения в индивидуальном виде не удалось, так как при перегонке они разлагаются.

Что касается выходов соединений, образующихся при вышеописанных синтезах, то они зависят от многих экспериментальных условий реакции и главным образом от соотношения реагентов. Лучший выход основного синтезируемого соединения достигался при молярных соотношениях ацеталя и винилового эфира 2 : 1.

Следует отметить, что бутоксисоединения при повторных перегонках частично разлагаются на исходные компоненты, что дает основание изобразить процесс полимеризации и деполимеризации следующим образом:

$$CH_3CH(OC_4H_9)CH_2CH(OC_4H_9)_2 \rightleftarrows CH_3CH(OC_4H_9)_2 + CH_2=CHOC_4H_9$$

Наличие конечных ацетальных групп у синтезированных бутоксисоединений устанавливалось путем гидролиза:

$$\underset{\substack{| \\ OC_4H_9}}{CH_3CHCH_2}\overset{OC_4H_9}{\underset{OC_4H_9}{CH}} + H_2O = \underset{\substack{| \\ OC_4H_9}}{CH_3CHCH_2CHO} + 2C_4H_9OH.$$

Выделившийся при гидролизе альдегид определялся количественно бисульфитным методом [9]. Было установлено, что условия гидролиза для соединений (I), (II) и (III) неодинаковы. Именно, с увеличением молекулярного веса бутоксисоединения требуются более мягкие условия для его гидролиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез 1,1,3-трибутоксибутана (I). Исходными продуктами для синтеза служили:

а) Дибутилацеталь, полученный конденсацией винилбутилового эфира с бутиловым спиртом в присутствии катализатора HCl [7], т. кип. 185—186° (760 мм); d_4^{20} 0,8263; n_D^{20} 1,4085.

б) Винилбутиловый эфир, полученный обычным методом [10], т. кип. 93—94° (760 мм); d_4^{20} 0,7790; n_D^{20} 1,4020.

В качестве катализатора применялся 5%-ный раствор хлорного железа в бутаноле.

К 174 г (1 г-мол) дибутилового ацеталя добавлялось 4 г 5%-ного раствора хлорного железа в бутаноле. В нагретую до 48—50° смесь, при перемешивании по каплям добавлялось 50 г (0,5 г-мол) винилбутилового эфира. Скорость подачи регулировалась так, чтобы температура смеси держалась в пределах 48—50°. После добавления эфира опыт продолжался еще час, затем катализатор осаждался безводным порошкообразным углекислым натрием (4 г). Смесь перемешивалась в течение 3 час. и отфильтровывалась. Было получено 215 г бесцветной жидкости; при перегонке ее в вакууме выделено:

Фр. I, т. кип.	67—68° (8 мм);	126 г
Фр. II, т. кип.	70—135° (5 мм);	2,4 г
Фр. III, т. кип.	133—135° (3 мм);	62,3 г
Фр. IV, т. кип.	136—173° (3 мм);	1,2 г
Фр. V, т. кип.	173—176° (3 мм);	6,6 г
Остаток		12,6 г

Промежуточные фракции (II и IV) не исследовались ввиду их незначительных количеств.

В результате повторной разгонки фракции I при атмосферном давлении в основном был получен дибутилацеталь с т. кип. 184—185° (760 мм); d_4^{20} 0,8259; n_D^{20} 1,4087. Литературные данные (7): т. кип. 185—186° (760 мм); d_4^{20} 0,8268; n_D^{20} 1,4085.

Из фракции III после повторной перегонки в вакууме был выделен 1, 1, 3-трибутоксибутан (I): т. кип. 134—135° (3 мм); d_4^{20} 0,8655; n_D^{20} 1,4255; *MR* 81,02; *M* 266, 262; вязкость 3,573 сантипуазы. Вычислено для $C_{16}H_{34}O_3$ *MR* 81, 017; *M* 274.

Найдено %: С 70,09; 70,33; Н 12,57, 12,44
$C_{16}H_{34}O_3$. Вычислено %: С 70,00; Н 12,49

1, 1, 3-Трибутоксибутан ранее был выделен нами при каталитическом синтезе [3].

Фракция V, очищенная путем повторной разгонки в вакууме, представляла собой 1, 1, 3, 5-тетрабутоксигексан (II): т. кип. 175—177° (3 мм); d_4^{20} 0,8886; n_D^{20} 1,4345; *MR* 109,88; *M* 365, 360. Вычислено для $C_{22}H_{46}O_4$: *MR* 109,83; *M* 374.

2. Синтез 1, 2, 3, 5-тетрабутоксигексана (II). В реакцию бралос 92 г (0,335 г-мол) 1, 1, 3, 5-трибутоксигексана с т. кип. 134—135° (3 мм) d_4^{20} 0,8658; n_D^{20} 1,4262 и 11 г (0,11 г-мол) винилбутилового эфира. Реакци велась в условиях, описанных в опыте 1.

По окончании опыта получено 98 г слабо окрашенной жидкости которая затем многократно перегонялась в вакууме. В результате, кром исходного продукта —1, 1, 3-трибутоксибутана, были получены:

а) 1, 1, 3, 5-тетрабутоксигексан (II) в количестве 12,8 г, т. кип 173—175° (3 мм); d_4^{20} 0,8892: n_D^{20} 1,4347; *MR* 109, 57: *M* 360, 357; вязкость — 8,374 сантипуазы. Вычислено для $C_{22}H_{46}O_4$: *MR* 109, 83: *M* 374

Найдено %:	C 70,66; 70,27; H 12,31; 12,40
$C_{22}H_{46}O_4$. Вычислено %:	C 70,50; H 12,37

б) 1, 1, 3, 5,7-пентабутоксиоктан (III) в количестве 8,3 г, т. кип 195—197° (3 мм); d_4^{20} 0,9033; n_D^{20} 1,4435; *MR* 139,28; *M* 467, 463. Вычис лено для $C_{28}H_{58}O_5$: *MR* 139, 42; *M* 474.

3. Синтез 1, 2, 3, 5, 7-пентабутоксиоктана (III). В реакцию бралос 125 г (0,334 г-мол) 1, 1, 3, 5-тетрабутоксигексана, т. кип. 174—175° (3 мм) d_4^{20} 0,8890; n_D^{20} 1,4350 и 16,5 г (0,165 г-мол) винилбутилового эфира Реакция велась в условиях, описанных в опыте 1. В результате прове денной реакции получено 135 г вязкой, слабо окрашенной жидкости При многократных перегонках ее в вакууме, кроме исходного 1, 1, 3, 5-тетра бутоксигексана (91,8 г), был выделен 1, 1, 3, 5, 7-пентабутоксиоктан (II в количестве 21,8 г; т. кип. 195—197° (3 мм): d_4^{20} 0,9032; n_D^{20} 1,444 *MR* 139,60; *M* 484; 481; вязкость 18,827 сантипуазы. Вычислено дл $C_{28}H_{58}O_5$: *MR* 139,42; *M* 474.

Найдено %:	C 70,35; 70,69; H 12,19; 11,97
$C_{28}H_{58}O_5$. Вычислено %:	C 70,83; H 12,31

При попытке разогнать в вакууме продукт, оставшийся после выде ления 1, 1, 3, 5, 7-пентабутоксиоктана, удалось получить небольшо количество вещества (0,6 г): т. кип. 215—220° (3 мм); n_D^{20} 1,4520. По вергнуть его дальнейшей обработке не было возможности в связи незначительным количеством и весьма высокой температурой кипения Можно предположить в этой фракции наличие 1, 1, 3, 5, 7,9-гексабут оксидекана.

4. Гидролиз бутоксисоединений. В колбу, содержащую 20 мл 0,2 раствора бисульфита натрия, вносилась навеска веществ (0,03—0,04 в небольшой ампулке, которая разбивалась при энергичном встряхива нии колбы. Через некоторый промежуток времени, который определяле строением бутоксисоединения, избыток бисульфита оттитровывали. Дл 1, 1, 3, 5, 7-пентабутоксиоктана титрование производилось тотчас посл внесения навески в раствор бисульфита, для 1, 1, 3, 5-тетрабутокси ксана — через 30 мин. и для 1, 1, 3-трибутоксибутана — через 1 час.

В каждом случае параллельно ставился контрольный опыт. Степен гидролиза бутоксисоединений рассчитывалась по следующей формуле (9

$$x = \frac{M(a-b)}{200p} \ \% \text{ от теорет.},$$

где *a* - количество мл 0,1 *N* раствора иода, израсходованное на титро вание контрольного опыта; *b* — количество мл 0,1 *N* иода, потраченно

на титрование непрореагировавшего бисульфита; p — навеска вещества в граммах; $M_э$ — молекулярный вес бутоксисоединения.

Результаты гидролиза бутоксисоединений даны в таблице.

Таблица

Гидролиз бутоксисоединений

Бутоксисоединения	Степень гидролиза бутоксисоединений в %
1,1,3-Трибутоксибутан	96,0 96,5
1,1,3,5-Тетрабутоксигексан . .	97,2 96,8
1,1,3,5,7-Пентабутоксиоктан .	97,6 96,9

ВЫВОДЫ

1. Доказан ступенчатый синтез индивидуальных продуктов различной сложности, отвечающих поливинилбутиловому эфиру.

2. В итоге работы выделены и охарактеризованы следующие продукты: 1,1,3-трибутоксибутан, 1,1,3,5-тетрабутоксигексан, 1,1,3,5,7-пентабутоксиоктан.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23.XII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский. Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1949.
2. М. Ф. Шостаковский. Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952.
3. М. Ф. Шостаковский, В. А. Гладышевская, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 2, 362.
4. В. В. Коршак, Монография «Химия высокомолекулярных соединений», Изд. АН СССР, М., 1950.
5. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения ОНТИ, Химтеорет., Л., 1935.
6. И. П. Лосев, Г. С. Петров, Химия искусственных смол, Госхимиздат, М., 1951.
7. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, ЖОХ 16, 937 (1946).
8. R. Hoaglin a. D. Hirsh, J. Am. Chem. Soc. 10, 3468 (1949).
9. М. Ф. Шостаковский и Е. Н. Прилежаева, ЖОХ 17, 6 (1947).
10. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 13, 1 (1943).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 1

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, И. А. ЧЕКУЛАЕВА

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЭТАНОЛАМИНОВ

СООБЩЕНИЕ 6. ВИНИЛОВЫЙ ЭФИР β-(ФЕНИЛАМИНО)ЭТАНОЛА

Сравнительное исследование синтеза и превращений ряда виниловых эфиров этаноламинов [1,2,3] показало, что в реакции винилирования аминоспирты требуют иных условий по сравнению с незамещенными спиртами жирного ряда. Что касается виниловых эфиров этаноламинов, то они по своим свойствам также отличаются от незамещенных винилалкиловых эфиров. Поэтому представляло интерес изучить зависимость между строением и свойствами β-(фениламино)этанола и его винилового эфира.

Реакция винилирования β-(фениламино)этанола протекала с образованием соответствующего винилового эфира:

$$C_6H_5NHCH_2CH_2OH + HC \equiv CH \rightarrow \underset{(I)}{CH_2 = CHOCH_2CH_2NHC_6H_5}$$

с выходом 83—85% от теорет. при использовании в качестве катализатора калиевого алкоголята β-(фениламино)этанола. При винилировании под влиянием едкого кали выход винилового эфира составлял лишь 47—50% и снижался за счет большого осмоления продуктов реакции. Присутствие растворителя не оказывало заметного влияния на реакцию винилирования. В результате было установлено, что β-(фениламино)этанол винилируется труднее, чем незамещенные спирты жирного ряда [4], но все же замена в этаноламине одного из водородов первичной аминогруппы на фенильный радикал повышает реакционную способность этого аминоспирта в реакции винилирования по сравнению с β-аминоэтанолом [1] и β-(диэтиламино)этанолом [2]. С целью доказательства строения виниловый эфир β-(фениламино)этанола подвергался гидролизу и гидрированию, которые протекали по следующей схеме:

$$CH_2 = CHOCH_2CH_2NHC_6H_5 \begin{cases} \xrightarrow{H_2O} CH_3CHO + HOCH_2CH_2NHC_6H_5 \\ \xrightarrow{H_2} \underset{(II)}{C_2H_5OCH_2CH_2NHC_6H_5} \end{cases}$$

Было найдено, что виниловый эфир β-(фениламино)этанола, в отличие от виниловых эфиров других аминоспиртов [1,2,3], в присутствии следов концентрированной соляной кислоты превращается в циклический ацеталь:

$$CH_2 = CHOCH_2CH_2NHC_6H_5 \rightarrow CH_3CH\begin{matrix} O - CH_2 \\ | \\ N(C_6H_5) - CH_2 \end{matrix} \quad (III)$$

По литературным данным [5], аналогичная циклизация винилового эфира β-(фениламино)этанола протекает при винилировании соответствующего аминоспирта с ацетатами кадмия или цинка в качестве катализатора.

Из продуктов превращения винилового эфира β-(фениламино)этанола под влиянием соляной кислоты, наряду с циклическим ацеталем, были выделены также β-(фениламино)этанол (IV) и вещество состава $C_{12}H_{15}ON$ (V). Последние, очевидно, образуются в результате распада ацеталя, полученного при взаимодействии двух молекул исходного винилового эфира:

$$CH_2=CHOCH_2CH_2NHC_6H_5 + CH_2=CHOCH_2CH_2NHC_6H_5 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left[CH_3CH\begin{matrix} \diagup OCH_2CH_2NHC_6H_5 \\ \diagdown \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{N}}CH_2CH_2OCH=CH_2 \end{matrix} \right] \longrightarrow \underset{(IV)}{HOCH_2CH_2NHC_6H_5} + \underset{(V)}{C_{12}H_{15}ON}$$

Из-за легко протекающих в указанных направлениях реакций виниловый эфир β-(фениламино)этанола не присоединял спирты. Синтез ацеталя на основе этого винилового эфира и спиртов не удалось осуществить и при нагревании. В этом случае увеличивался лишь выход β-(фениламино)этанола и соединения (V).

Строение циклического ацеталя (III), не описанного в литературе, было доказано, во-первых, гидролизом 2%-ной серной кислотой, который протекал при комнатной температуре легко и полностью. Легкость гидролиза подтверждала оксазолидиновую структуру ацеталя [6]

$$CH_3CH\begin{matrix} \diagup O-CH_2 \\ \quad\quad | \\ \diagdown \underset{\displaystyle \diagdown C_6H_5}{N}-CH_2 \end{matrix}$$

и отвергала наличие в нем морфолинового кольца

$$C_6H_5N\begin{matrix} \diagup CH_2CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2CH_2 \diagup \end{matrix}O.$$

Кроме того, проводилось сравнение свойств этого ацеталя со свойствами 2-метил-3-фенилоксазолидина (VI), полученного взаимодействием ацетальдегида и β-(фениламино)этанола. Реакция между ними протекала по следующей схеме.

$$CH_3CHO + HOCH_2CH_2NHC_6H_5 \longrightarrow \underset{(VI)}{CH_3CH\begin{matrix} \diagup O-CH_2 \\ \quad\quad | \\ \diagdown \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{N}}-CH_2 \end{matrix}} + H_2O$$

и приводила к образованию продукта, вполне определенного строения, который обладал такими же физическими и химическими свойствами, как и исследуемый ацеталь (III).

По склонности к циклизации виниловый эфир β-(фениламино)этанола несколько напоминает неполные виниловые эфиры глицерина [7] и гликоля [8], но в отличие от них превращение винилового эфира (I) в циклический ацеталь требовало каталитического воздействия концентрированной соляной кислоты и не протекало только при нагревании. Кроме того, указанный виниловый эфир претерпевал более глубокие превращения.

Аналогия в свойствах проявляется не только у виниловых эфиров, содержащих в β-положении к кислороду функциональные группы с подвижными атомами водорода, но также и у их производных. Например амино-

ацетали следующего строения:

$$CH_3CH\begin{matrix} \diagup OR \\ \diagdown OCH_2CH_2NHC_6H_5 \end{matrix}$$
(VII)

также обладают большой склонностью к превращению в циклически продукты, как и ацетали этиленгликоля [9] и глицерина [10]:

$$CH_3CH\begin{matrix} \diagup OR \\ \diagdown OCH_2CH_2OH \end{matrix} \quad \text{и} \quad \begin{matrix} HOCH_2CH(OH)CH_2O \diagdown \\ RO \diagup \end{matrix} CHCH_3$$

Из-за неустойчивости указанного аминоацеталя (VII) в условия синтеза нам не удалось выделить его при взаимодействии виниловых эфи ров и β-(фениламино)этанола. Были получены лишь продукты его превра щения: циклический ацеталь (VIII), соответствующие спирт и диалкил (арил)ацеталь. Реакция протекала по следующей схеме:

$$CH_2=CHOR + HOCH_2CH_2NHC_6H_5 \rightarrow \left[CH_3CH\begin{matrix} \diagup OR \\ \diagdown OCH_2CH_2NHC_6H_5 \end{matrix} \right] \rightarrow$$
(VII)

$$\rightarrow CH_3CH\begin{matrix} \diagup O - CH_2 \\ \diagdown N - CH_2 \\ \quad | \\ \quad C_6H_5 \end{matrix} + ROH \quad (1)$$
(VIII)

$$ROH + CH_2=CHOR \rightarrow CH_3CH(OR)_2 \quad ($$

Более подробно это взаимодействие было изучено на примере винилбути лового и винилфенилового эфиров.

Из химических превращений винилового эфира β-(фениламино)эта нола, кроме указанных выше, изучалась также полимеризация. Был установлено, что виниловый эфир β-(фениламино)этанола полимеризуетс под влиянием азонитрила изомасляной кислоты. Хлорное железо и ко центрированная соляная кислота не вызывают полимеризации виниловог эфира. В присутствии концентрированной соляной кислоты виниловы эфир претерпевает ряд других превращений, описанных выше.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

1. Синтез винилового эфира β-(фениламино)этанола (I)

β-(фениламино)этанол, полученный из анилина и окиси этилена [11 обладал следующими константами: т. кип. 135° (3 мм); n_D^{20} 1,5798; d_4^{20}1,0947

Алкоголят β-(фениламино)этанола, используемый в качестве катали затора, готовился при нагревании аминоспирта с металлическим калие до 60—70°. 75,5 г β-(фениламино)этанола, содержащего 8,3 г алкоголят и 150 мл бензола, загружались в стальной автоклав емкостью 2,5 л который продувался ацетиленом и затем вводился ацетилен до давлени 14—16 атм. Автоклав нагревался до 140—150° и выдерживался при это температуре в течение 4—6 час. Продукты реакции разделялись перегон кой в вакууме. После отгонки бензола были собраны следующие фракции

Фр. I, т. кип. 56—117° (7 мм); n_D^{20} 1,5510; 3,0 г

Фр. II, т. кип. 117—122° (7 мм); n_D^{20} 1,5530; 85,0 г

Смола . . . . 11,4 г

* В проведении опытов принимала участие студентка Иркутского университет М. П. Старшинова.

При повторной перегонке фракций I и II, предварительно обработанных металлическим натрием, было получено 82,2 г (83,0% от теорет.) винилового эфира β-(фениламино)этанола. Синтезированный эфир — бесцветная густая жидкость; растворяется в этиловом эфире, ацетоне, бензоле и спиртах; в воде не растворяется; при стоянии на воздухе желтеет; т. кип. 116—116,5° (6 мм); 108—109° (3,5 мм); n_D^{20} 1,5523; d_4^{20} 1,0295; *MR* 50,67; *M* (криоскопически в бензоле) 151,4; 151,2; вычислено для $C_{10}H_{13}ON$ *MR* 49,53; *M* 163,2.

Экзальтацию молекулярной рефракции у винилового эфира β-(фениламино)этанола и его производных можно объяснить, очевидно, присутствием фенильного радикала.

Найдено %: C 73,38; 73,36; H 8,24; 8,16; N 8,78, 8,80
$C_{10}H_{13}ON$. Вычислено %: C 73,59; H 8,03; N 8,57

Литературные данные: т. кип. 128—132° (9—10 мм) [5]; т. кип. 130—133° (10 мм) [12].

Аналогичные опыты по винилированию β-(фениламино)этанола были поставлены с едким кали и без растворителя. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость выхода винилового эфира β-(фениламино)этанола от условий реакции винилирования

№ опыта	Катализатор в количестве 10% от веса аминоспирта	Растворитель	Выход сырого винилового эфира (т. кип. 117—122° при 7 мм) в % от теорет.	Количество смолы в % от веса аминоспирта
1	Алкоголят калия	Бензол	83—85	13—15
2	Едкое кали	Бензол	47—50	40—45
3	Едкое кали	Без растворителя	45—50	45—50

Виниловый эфир β-(фениламино)этанола легко гидролизовался 2%-ной серной кислотой при комнатной температуре. Выделяющийся при этом ацетальдегид определялся количественно бисульфитным методом [13]. Найдено 98,8 и 98,9% эфира.

При гидрировании винилового эфира (I) в автоклаве над Ni-Ренея при температуре 120° был получен этиловый эфир β-(фениламино)этанола (II); густая бесцветная жидкость: т. кип. 107—108° (4 мм); n_D^{20} 1,5360; d_4^{20} 1,0002; *MR* 51,49; вычислено для $C_{10}H_{15}ON$ *MR* 50,02.

Найдено %: C 72,65; 73,01; H 9,11; 9,07; N 8,58; 8,71
$C_{10}H_{15}ON$. Вычислено %: C 72,70; H 9,15 N 8,47

Литературные данные: т. кип. 132—136° при 14 мм [12]: т. кип. 262—263°; d_{20}^{20} 1,0156 [14].

Полимеризация винилового эфира в присутствии азонитрила изомасляной кислоты (2% от веса эфира) проводилась в стеклянной ампуле при 60—65° в течение 100 час. непрерывно. Не вошедшие в реакцию виниловый эфир и полимер разделялись перегонкой в вакууме. Полимер был получен в количестве 10,4—10,7% от теорет.; густой, темнокрасный; растворяется в эфире, бензоле, ацетоне и спиртах. *M* (криоскопически в бензоле) 551,501.

Найдено %: N 8,85; 8,51
$C_{10}H_{13}ON$. Вычислено %: N 8,57

2. Взаимодействие винилового эфира β-(-фениламино)этанола со спиртами

Реакция проводилась в круглодонной колбе с мешалкой, термометром и обратным холодильником. При прибавлении к смеси, состоящей из 18,5 г (0,113 г-мол) винилового эфира β-(фениламино)этанола и 33,7 г (0,455 г-мол) бутилового спирта (т. кип. 116—117°; n_D^{20} 1,3990), двух капель концентрированной соляной кислоты (0,06 г), температура поднялась с 12 до 20° и держалась на этом уровне в течение трех часов. Реакционная масса загустела и приобрела фиолетовую окраску. Продукты реакции перегонялись в вакууме. Были собраны следующие фракции:

Фр. I, т. кип.	28—31° (3,5 мм);	26,4 г
Фр. II, т. кип.	113—135° (6 мм);	9,9 г
Фр. III, т. кип.	137—145° (6 мм);	4,4 г
Продукт, собранный в ловушке		6,3 г
Твердый остаток		4,9 г

При перегонке фракции I и продукта, собранного в ловушке, был получен в количестве 32,4 г бутиловый спирт. При повторной перегонке фракций II и III в вакууме были выделены 1,1 г (6% от взятого винилового эфира) циклического ацеталя (III) и смесь β-(фениламино)этанола и его винилового эфира.

С целью очистки ацеталь (III) дважды перекристаллизовывался из метилового спирта и сушился в вакууме (3—5 мм) при 30°, при этом он частично возгонялся; бесцветные кристаллы, т. пл. 58,5—59,0°; *M* (криоскопически в бензоле) 160,5; 161,5. Вычислено для $C_{10}H_{13}ON$ *M* 163,2.

Найдено %: C 73,49; 73,49; H 8,06; 8,01; N 8,52; 8,60
$C_{10}H_{13}ON$. Вычислено %: C 73,59; H 8,02; N 8,57

Ацеталь растворяется в спирте, эфире, бензоле и ацетоне, легко и полностью гидролизуется 2%-ной серной кислотой при комнатной температуре; образующийся при гидролизе ацетальдегид определялся количественно бисульфитным методом. Найдено 99,44 и 101,0% ацеталя.

Для доказательства строения ацеталя (III) проводилось определение температуры плавления смешанной пробы исследуемого продукта и 2-метил-3-фенилоксазолидина (VI), полученного смешением эквимолекулярных количеств ацетальдегида и β-(фениламино)этанола при охлаждении. Полученные бесцветные кристаллы очищались двукратной перекристаллизацией из метилового спирта, т. пл. 59—59,5°. Гидролиз 2%-ной серной кислотой также протекал легко и полностью. Найдено 99,26 и 99,80% 2-метил-3-фенилоксазолидина. Смешанная проба продуктов (III) и (VI) плавилась при 58—59°.

Смесь β-(фениламино)этанола и его винилового эфира с целью разделения обрабатывалась бензином (т. кип. 50—100°), который извлекал виниловый эфир. При перегонке остатка было выделено 1,5 г (9,6% от взятого винилового эфира) β-(фениламино)этанола (IV); т. кип. 132,5° (3 мм) $n_D^{19,5}$ 1,5786.

Найдено %: C 69,81; 70,01; H 8,18; 8,08; N 10,24; 10,14
$C_8H_{11}ON$. Вычислено %: C 70,07; H 8,03 N 10,20

Твердый остаток от первой разгонки реакционной массы растворялся в ацетоне, высаживался петролейным эфиром (т. кип. 30—50°) и сушился в вакууме (3—5 мм). В результате было получено 4,6 г (21,4% от взятого винилового эфира) вещества, данные анализа которого соответствовали соединению $C_{12}H_{15}ON$; коричневый порошок, т. пл. 96—98°, растворяется в ацетоне, спирте и диоксане.

Найдено %: C 76,44; 76,33; H 8,06; 8,03; N 7,18; 7,17
$C_{12}H_{15}ON$. Вычислено %: C 76,16; H 7,98; N 7,40

Взаимодействие винилового эфира β-(фениламино)этанола со спиртами изучалось также на примере β-(фениламино)этанола и в различных условиях. Исследовалось отношение винилового эфира (I) к концентрированной соляной кислоте в отсутствие спиртов. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Отношение винилового эфира β-(фениламино)этанола к концентрированной соляной кислоте в присутствии спиртов и без них

№ опыта	Спирт	Состав исходной смеси в г: спирта	Состав исходной смеси в г: винилового эфира	Начальная температура / Максимальная температура реакции в °C	Продолжительность реакции в час.	Выход продуктов реакции, % от взятого эфира: циклического ацеталя (III)	соединения $C_{12}H_{15}ON$ (V)	β-(фениламино)этанола (IV)
1	Без спирта	—	17,2	20/34	6	5,8	20,0	10,0
2	Без спирта	—	28,0	100/230	5	13,2	34,2	42,5
3	Бутанол	33,7	18,5	12/20	3	6,0	21,4	9,6
4	Бутанол	30,6	67,5	90/116	27	6,8	25,6	12,8
5	β-(фениламино)этанол	26,0	31,0	100/150	4	9,3	21,2	—*

* β-(фениламино)этанол выделен в количестве 31,7 г.

3. Взаимодействие винилалкиловых эфиров с β-(фениламино)этанолом

Реакция β-(фениламино)этанола [т. кип. 131,5—132° (3 мм); $n_D^{18,5}$ 1,5800] с винилалкиловыми эфирами проводилась в круглодонной колбе с мешалкой, термометром и обратным холодильником.

а) Взаимодействие винилбутилового эфира и β-(фениламино)этанола под влиянием концентрированной соляной кислоты. К смеси 23,2 г (0,23 г-мол.) винилбутилового эфира (т. кип. 93—94°; $n_D^{18,5}$ 1,4025) и 31,7 г (0,23 г-мол.) β-(фениламино)этанола при 18° прибавлялись 2 капли (0,06 г) концентрированной соляной кислоты. Температура поднялась в течение часа до 28° и держалась на этом уровне 1,5 часа. Густая бурая реакционная масса перегонялась в вакууме. Были получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип.	30—50° (4,5 мм);	8,7 г
Фр. II, т. кип.	108—140° (4,5 мм);	11,3 г
Фр. III, т. кип.	140—142° (4,5 мм);	20,8 г
Продукт собранный в ловушке		6,4 г
Твердая смола		7,5 г

Фракция I и продукт из ловушки перегонялись при атмосферном давлении; из них были выделены:

1) 6,4 г винилбутилового эфира;

2) 6,5 г (39,2% от взятого эфира) бутилового спирта; т. кип. 116—118°; n_D^{19} 1,4000;

3) 1,1 г дибутилацеталя $CH_3CH(OC_4H_9)_2$; т. кип. 180—184°; n_D^{19} 1,4088; ацеталь гидролизовался 2%-ной серной кислотой и выделившийся при этом альдегид определялся бисульфитным методом. Найдено 95,9 и 97,0% ацеталя. Литературные данные: 184—185° (760 мм); n_D^{20} 1,4090 [15].

При перегонке фракций II и III в вакууме были получены: 5,0 г (13,2% от взятого эфира) 2-метил-3-фенилоксазолидина (VIII) с т. пл. 57,5—58,5°

(см. предыдущий опыт) и 24 г непрореагировавшего β-(фениламино)этанола. Искомый ацеталь $CH_3CH\langle^{OC_4H_9}_{OCH_2CH_5NHC_6H_2}$ не был выделен.

б) Взаимодействие винилфенилового эфира с β-(фениламино)этанолом в присутствии концентрированной соляной кислоты при нагревании. В нагретую до 94° смесь из 36,7 г (0,30 г-моль) винилфенилового эфира (т. кип. 155—156°; $n_D^{19,5}$ 1,5228) и 42,0 г (0,30 г-мол) β-(фениламино)этанола вводились 2 капли (0,06 г) концентрированной соляной кислоты. Температура 95—100° поддерживалась в течение 20 час. Густая темнобурая реакционная масса перегонялась в вакууме. Собирались следующие фракции:

Фр. I, т. кип.	40°	(3 мм);	30,3 г
Фр. II, т. кип.	40—110°	(3 мм);	2,8 г
Фр. III, т. кип.	110—135°	(3 мм);	38,6 г
Продукт, собранный в ловушке			1,0 г
Твердая смола			5,4 г

Из фракции I и содержимого ловушки, перегнанных при атмосферном давлении, был выделен винилфениловый эфир в количестве 31,0 г. Из фракции II после повторной ее перегонки были получены:

1) 2,0 г (7,0% от взятого эфира) фенола; т. кип. 68—70° при 3 мм; т. пл. 41°.

2) 0,4 г (0,8% от взятого эфира) 2-метил-3-фенилоксазолидина (VIII); т. пл. 58—59°.

Фракция III обрабатывалась бензином (т. кип. 50—100°). Не растворившаяся в бензине часть этой фракции в количестве 36,2 г представляла собой β-(фениламино)этанол. Из бензинового раствора перегонкой было получено 0,4 г дифенилацеталя $CH_3CH(OC_6H_5)_2$; т. кип. 135—136° (3 мм); n_D^{20} 1,5590. Литературные данные: т. кип. 146—148° (37 мм); n_D^{20} 1,5540; d_4^{20} 1,0808 [16].

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция винилирования β-(фениламино)этанола.

2. Получены и охарактеризованы виниловый и этиловый эфиры β-(фениламино)этанола.

3) Исследованы некоторые химические превращения винилового эфира β-(фениламино)этанола.

4. Найдено, что в отличие от других виниловых эфиров этаноламинов виниловый эфир β-(фениламино)этанола под влиянием следов концентрированной соляной кислоты претерпевает ряд превращений, в результате которых образуются 2-метил-3-фенилоксазолидин, β-(фениламино)этанол и соединение $C_{12}H_{15}ON$.

5. Установлено, что β-(фениламино)этилалкил(арил)ацетали, подобно ацеталям этиленгликоля и глицерина, легко превращаются в условиях синтеза в циклический ацеталь.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23.XII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Н. А. Герштейн, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 3, 328.
2. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 2, 368.
3. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 6, 1111.

4. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, Авт. свид. 59308 (1941); ЖОХ **13**, 1 (1943).
5. J. W. Copenhaver, M. H. Bigelow, Acetylene and carbon monoxide chemistry, New York, 1949.
6. L. Knorr, H. Matthes, Ber. 34, 3484 (1901).
7. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, ЖОХ **19**, 1250 (1949).
8. М. Ф. Шостаковский, П. В. Тюпаев, Синтезы органических соединений, II, Изд. АН СССР, 1952, стр. 39.
9. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, З. С. Волкова, Изв. АН СССР, ОХН **1952**, № 4, 671; **1953**, № 1, 100.
10. М. Ф. Шостаковский, В. В. Жебровский, М. А. Меделяновская, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, № 1, 166.
11. Ю. К. Юрьев, К. Ю. Новицкий, Л. Г. Либеров, Изв. АН СССР, ОХН **1951**, № 3, 317.
12. I. G. Farbenindustrie, фр. пат. 44892 (1935); C. A. **29**, 6247 (1935).
13. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, ЖОХ **17**, 1132 (1947).
14. L. C. Swallen, C. E. Boord, J. Am. Chem. Soc. **52**, 651 (1930); C. **1930**, I, 3426.
15. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, ЖОХ **16**, 937 (1946).
16. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, ЖОХ **20**, 1326 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 1

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Е. Н. ПРИЛЕЖАЕВА, Н. И. УВАРОВА

СИНТЕЗ СЕРНИСТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ И АЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 11. ИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВИНИЛЭТИЛСУЛЬФИДА

Винилалкилсульфиды общей формулы $RSCH = CH_2$, где R — алкил любого строения, содержащий или не содержащий в своем составе различные функциональные группы, являются новыми и мало изученными соединениями. Выполненное нами ранее сравнительное изучение некоторых свойств винилэтилсульфида и винилэтилового эфира показало, что склонность к свободном радикальным превращениям, хотя и присуща обоим названным соединениям, однако для винилэтилсульфида она выражена более ярко [1, 2, 3]. Сказанное подтверждается на примере реакции полимеризации, а также присоединения меркаптанов и сероводорода [3, 4]. Взаимодействие винилэтилсульфида со спиртами, водой и галоидоводородными кислотами в присутствии ионных катализаторов, как показано в настоящем сообщении, во всех случаях приводит к получению веществ, возникающих в полном соответствии с правилом Марковникова.

Реакция гидролиза изучалась двумя методами. По первому методу гидролиз проводился слабо кислым раствором $NH_2OH \cdot HCl$, т. е. в условиях, применяющихся для количественного определения простых виниловых эфиров [5]. Во втором методе гидролиз был осуществлен под влиянием 5%-ной соляной кислоты в воднодиоксановой среде; ацетальдегид в гидролизате определялся гидроксиламиновым методом.

Установлено, что гидролиз винилэтилсульфида по двлиянием слабокислого раствора солянокилого гидроксиламина в соответствии с уравнениями (1—3) требует значительно более жестких условий в смысле времени и температуры, чем это нужно для винилэтилового эфира (табл. 1). Например, за 2 часа (обычное время, требующееся для количественного гидролиза винилалкиловых эфиров) реагирует только 7—10% винилэтилсульфида

$$CH_2 = CH - SC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{H^{\bullet}} CH_3 - CHO + C_2H_5SH; \quad (1)$$

$$CH_3 - CHO + NH_2OH \cdot HCl \rightarrow CH_3CHNOH + HCl; \quad (2)$$

$$CH_2 = CHSC_2H_5 + H_2O + NH_2OH \cdot HCl \rightarrow CH_3CHNOH + C_2H_5SH + HCl. \quad (3)$$

При втором методе достигнуть полного гидролиза легче; однако в этом случае половина образовавшегося ацетальдегида (в соответствии с уравнением 4) немедленно реагирует с меркаптаном под влиянием HCl (уравнение 5) с образованием диэтилмеркапталя, так что в пределе реакция должна была бы соответствовать суммарному уравнению (6)

$$2CH_2 = CHSC_2H_5 + 2H_2O \xrightarrow{H^{\bullet}} 2CH_3CHO + 2C_2H_5SH; \quad (4)$$

$$CH_3CHO + 2C_2H_5SH \xrightarrow{H^{\bullet}} CH_3CH(SC_2H_5)_2 + H_2O; \quad (5)$$

$$2CH_2=CHSC_2H_5+H_2O\xrightarrow{H^{\bullet}}CH_3CHO+CH_3CH(SC_2H_5)_2. \qquad (6)$$

Однако само образование меркапталя в условиях реакции является обратимым процессом, что специально показано в экспериментальной части

$$CH_3CH(SC_2H_5)_2+2H_2O\rightleftarrows CH_3CHO+2C_2H_5SH. \qquad (7)$$

В результате наложения всех этих реакций количество имеющегося в реакционной среде ацетальдегида никогда не соответствует точно ни уравнению (4), ни суммарному уравнению (6) (см. табл. 2), что и исключает использование метода гидролиза для количественного определения винилэтилсульфида на основании титрования свободного ацетальдегида.

Далее изучалось взаимодействие винилэтилсульфида с этанолом. Установлено, что скорость этой реакции очень невелика. Образующийся монотиоацеталь нестоек и склонен к реакциям диспропорционирования и переэтерификации (уравнения 9—10) еще в большей степени, чем смешанные ацетали, исследованные Шостаковским с сотрудниками [1]

$$CH_2=CHSC_2H_5+C_2H_5OH\xrightarrow{H^{\bullet}}CH_3CH\begin{matrix}OC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}. \qquad (8)$$

$$2CH_3CH\begin{matrix}OC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}\xrightarrow{H^{\bullet}}CH_3CH\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}+CH_3CH\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}. \qquad (9)$$

$$CH_3CH\begin{matrix}OC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}+C_2H_5OH\xrightarrow{H^{\bullet}}CH_3CH\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}+C_2H_5SH. \qquad (10)$$

Таким образом, реакция присоединения этанола к винилэтилсульфиду сопровождается рядом побочных реакций и приводит к небольшому выходу первоначального продукта. Все это значительно отличает ее от соответствующего присоединения спиртов к простым виниловым эфирам, протекающего практически количественно.

Из других превращений винилэтилсульфида изучалось его взаимодействие с хлористым и бромистым водородом. Эта реакция осуществлялась в условиях, ранее описанных для гидрогалоидирования простых виниловых эфиров [1,6]. В обоих случаях получаются с хорошими выходами соответствующие α-галоиддиэтилсульфиды, т. е. присоединение галоидоводорода идет в соответствии с правилом Марковникова. В отличие от винилэтилового эфира при гидрогалоидировании винилэтилсульфида резкого подъема температуры не наблюдается.

$$CH_2=CHSC_2H_5+HCl\rightarrow CH_3CHClSC_2H_5; \qquad (11)$$

$$CH_2=CHSC_2H_5+HBr\rightarrow CH_3CHBrSC_2H_5. \qquad (12)$$

Нам не удалось присоединить бромистый водород к винилэтилсульфиду в направлении, противоположном правилу Марковникова, в среде инертного растворителя и в присутствии активного свободнорадикального инициатора — 2,2-азо-бис-нитрила изомасляной кислоты. В этих условиях был получен с хорошим выходом тот же α-бромдиэтилсульфид. Следовательно, имеющиеся в литературе указания [7] на легкость «аномального» присоединения бромистого водорода к тиовиниловым эфирам, не соответствуют действительности.

Строение синтезированных α-галоиддиэтилсульфидов было доказано методом гидролиза, основанном на их способности быстро и количественно

разлагаться холодной водой. Высокая склонность α-галоиддиэтилсульфидо к гидролизу подчеркивает подвижность галоида в этих соединениях [8

$$2CH_3CHHalSC_2H_5 + H_2O \rightarrow 2HHal + CH_3CHO + CH_3CH(SC_2H_5)_2 \quad (13)$$

В полученном гидролизате могут быть количественно определены вс компоненты: галоидоводородная кислота (алкалиметрически), ацетальде гид (гидроксиламиновым методом) и меркапталь (титрованием щелочь раствора, полученного после добавления избытка сулемы в этаноле, т. «сулемовым методом») (уравнение 14)

$$CH_3CH(SC_2H_5)_2 + 2C_2H_5OH + 2HgCl_2 \rightarrow 2C_2H_5SHgCl + 2HCl + CH_3CH(O-C_2H_5)_2 \quad (1$$

Уже ранее показано, что галоид α-галоидэфиров может быть колич ственно определен титрованием их гидролизата [6]. Титрование гидролиза является методом анализа и для α-галоидэтилалкилсульфидов, так как н его основании можно определить количественное содержание серы и гал ида в этих веществах.

α-Хлордиэтилсульфид при хранении более стоек, чем α-бромдиэтилсул фид; таким образом, здесь наблюдается та же закономерность, что и в сл чае α-галоидированных эфиров [9]. Разбавление серным эфиром так ж хорошо стабилизирует эти продукты, как и их кислородные аналоги [9

Из сказанного следует, что гидрогалоидирование винилэтилсульфид сравнительно мало отличается от соответствующей реакции винилэтил вого эфира.

Таким образом, ионные реакции винилэтилсульфида с водо спиртом и галоидоводородными кислотами имеют свою специфику, н общий их характер указывает на близкую аналогию этого вещества винилалиловых эфиров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Изучение условий гидролиза винилэтилсульфида

а) Гидролиз винилэтилсульфида 0,5 N $NH_2OH \cdot HCl$ (уравнения 1, и 3). Гидролиз проводился в условиях, аналогичных описанным для винил алкиловых эфиров (5), причем опыт при 100° выполнены в запаянных ам пулах. В колбочку с притертой проб кой, содержащую 10 мл 0,5 N $NH_2OH \cdot HCl$, вносится навеска винилэтил сульфида (0,15—0,25 г). После энер гичного встряхивания в течение 1 мин. и выдерживания в течени 2—24 час. при 20—30° выделившийс HCl оттитровывается 0,5 N NaOH в присутствии бромфенолблау. Титро вание проводилось в вытяжно шкафу, так как реакционная смес имеет сильный запах этилмеркапта на.

Таблица 1

Гидролиз винилэтилсульфида 0,5 N $NH_2OH \cdot HCl$

№ опыта	Время нагревания в час.	Температура нагревания в °C	x
1	2 2	30 30	4,1 3,9
2	24 24	20—30 20—30	57,80 67,4
3	0,5 0,5	100 100	72,60 71,40

Расчет производился по формуле $x = \frac{88,16\,(a-b)\,F\cdot 100}{2\cdot 1000p}$ (см. уравнение 3

где x — доля в % прогидролизовавшегося винилэтилсульфида; a — числ мл 0,5 N NaOH с фактором F, израсходованное на титрование; b — ки

лотность 10 мл раствора гидроксиламина в миллилитрах той же щелочи; p — навеска винилэтилсульфида,

б) **Гидролиз винилэтилсульфида 5%-ной HCl (уравнения 4—6).** 1) 5,24 г винилэтилсульфида, 10 мл 5%-ной HCl, 25 мл диоксана и 25 мл воды нагрето в запаянной ампуле на кипящей водяной бане в течение 6 час. Водный слой отделен от меркапталя и перенесен в мерную колбу. Меркапталь смыт эфиром, эфирный раствор несколько раз промыт водой и высушен над Na_2SO_4. После отгонки эфира был выделен диэтилмеркапталь с т. кип. 64—66° (6 мм) в количестве 3,4 г; n_D^{20} 1,5023 т. е. с константами, близкими к описанным в литературе [10]. Выход по уравнению (6) 76,0% от теорет.

В водном растворе гиросиламиновым методом определен свободный ацетальдегид 0,99 г, или 75,8% от теорет.

2) Применяя в аналогичных условиях меньшие навески (0,3—1 г), мы сделали попытку использовать этот метод для количественного определения винилэтилсульфида. Доля прогидролизовавшегося винилэтилсульфида x в процентах определялась титрованием свободного ацетальдегида гидроксиламиновым методом в аликвотной части гидролизата. Расчет велся в соответствии с уравнением (6) по следующей формуле (в этом случае применялся 0,1 N раствор NaOH):

$$x = \frac{2 \cdot 88{,}16\,(a - b)\,F \cdot 100}{10 \cdot 1000 \cdot p} \qquad \text{(см. уравнение 6).}$$

Результаты сведены в табл. 2.

Из табл. 2 ясно, что при нагревании в течение 1 часа гидролиз довольно близко соответствует суммарному уравнению (6). При большей продолжительности нагревания количество свободного ацетальдегида сильно возрастает.

Описанный ниже опыт показывает, что это связано с возникновением ацетальдегида в результате гидролиза первоначально образовавшегося меркапталя по уравнению (7). 0,3368 г диэтилмеркапталя нагревались в запаянной ампуле с 4 мл 5%-ной HCl в смеси 25 мл воды и 25 мл диоксана в условиях опыта 4 (табл. 2). После этого ампула охлаждена, содержимое перенесено в мерную колбу и произведено определение ацетальдегида гидроксиламиновым методом. Гидролиз диэтилмеркапталя в этих условиях проходит на 34—35%.

Таблица 2

Гидролиз винилэтилсульфида в присутствии 5%-ной HCl

№ опыта	Время нагревания в час.	Температура нагревания в °С	x
1	1	100	103,6
	1	100	102,1
2	4	100	112,0
	4	100	110,7
3	6	100	108,5
	6	100	108,0
4	11	100	148,2
	13	60	
	11	100	
	13	60	156,4

2. Исследование условий присоединения этанола к винилэтилсульфиду

а) **Присоединение этанола к винилэтилсульфиду в присутствии SO_2 (уравнения 8—10).** В трехгорлую колбу с мешалкой и обратным холодильником, содержащую 6 г винилэтилсульфида (0,07 мол), добавлено 4,6 г этанола (0,1 мол). В течение 5 мин. через реакционную смесь при —10° пропущен слабый ток SO_2. После этого температура реакционной массы медленно повысилась до 24° и смесь перемешивалась в течение 2,5 час., а затем была оставлена на ночь. На следующий день смесь нагревалась

в течение 5 час. при 60° и разгонялась. Получены фракции:

Фр. I, в охлажденной ловушке; 4,8 г
Фр. II, т. кип. 71—74° (14 мм); 2,6 г
Смолистый остаток 2,0 г

Фракция II представляет диэтилмеркапталь (выход 50% от теорет.). После повторной разгонки он имел следующие константы: т. кип. 67—68° (13 мм); n_D^{20} 1,5025; d_4^{20} 0,9706, что совпадает с литературными данными [10]. Содержание диэтилмеркапталя определенное сулемовым методом (уравнение 14), составляет 98,1; 97 6%.

Фракция, собранная в ловушке, была разогнана при нормальном давлении; получено:

Фр. I, т. кип. 34—74°; 0,3 г; n_D^{20} 1,4025 (с запахом этилмеркаптана)
Фр. II, т. кип. 74—78°; 3,5 г; n_D^{20} 1,3815
Фр. III, т. кип. 78—80°; 0,3 г; n_D^{20} 1,3840
Смолистый остаток 0,4 г

Фракции II и III представляют смесь диэтилацеталя и этанола, что и было показано анализом этих фракций гидроксиламиновым методом. Содержание диэтилацеталя в этих фракциях составляет 45—47%.

Таблица 3

Присоединение C_2H_5OH к $H_2C{=}CH{-}S{-}C_2H_5$ в присутствии SO_2

№ опыта	Молярное соотношение винилэтилсульфида и спирта	Время нагревания в час.	Температура нагревания в °C	Выход этилмеркапталя в %
1	1:1,5	6	60	50,0
2	1:1,5	24	20	46,3

Результаты присоединения этанола к винилэтилсульфиду в присутствии SO_2 при различных температурах представлены в табл. 3.

б) Присоединение C_2H_5OH к винилэтилсульфиду под действием HCl в диоксане, водной 30%-ной HCl и $CH_3CHBrS\ C_2H_5$. К смеси 5 г винилэтилсульфида и 2,6 г этанола в трехгорлой колбе с мешалкой прибавлялось 0,1 г HCl в диоксане (25—27%), при этом подъема температуры не наблюдалось. Реакционная масса перемешивалась в течение 3 час. и оставлялась на ночь, после чего нагревалась 1,5 часа при 55—60°. После нейтрализации поташом и фракционирования получено:

Фр. I, в охлажденной ловушке; 3,5 г
Фр. II, т. кип. 25—65° (50 мм); 0,5 г
Фр. III, т. кип. 65—70° (50 мм); 1,3 г
Фр. IV, т. кип. 65—70° (12 мм); 1,1 г

Фракции I и II представляют смесь спирта, ацеталя и меркаптана, так как обладают теми же свойствами, что и фракции, полученные в этом же температурном интервале в предыдущем опыте. Фракция IV является диэтилмеркапталем. Фракция III, кипящая в интервале 65—70° (50 мм), была объединена с рядом аналогичных фракций из других опытов и подвергнута фракционной разгонке; вещество имело: т. кип. 66,5—67° (46 мм); n_D^{20} 1,4451; d_4^{20} 0,9038; найдено *MR* 39,55; вычислено *MR* 39,52.

Найдено %: C 53,57; 53,84; H 10,47; 10,47; S 23,72; 23,62
$C_6H_{14}SO$. Вычислено %: C 53,66; H 10,51; S 23,87

Полученные константы совпадают с описанными в литературе для монотиоацеталя [11, 12]. По титрованию сулемовым методом фракция содержала 98% монотиоацеталя.

Результаты присоединения этанола к винилэтилсульфиду в присутствии хлористого водорода в диоксане, водной 30%-ной HCl и $CH_3—CHBrSC_2H_5$ суммированы в табл. 4 (навески сульфида 5—10 г).

Таблица 4

Присоединение C_2H_5OH к $CH_2=CH—S—C_2H_5$ в присутствии хлористого водорода в диоксане водной 30%-ной HCl и $CH_3CHBrSC_2H_5$

№ опыта	Молярное отношение винилэтил-сульфида и спирта	Катализатор в г	Время нагревания в час.	Температура в °C	Выход монотиоацеталя в %
1	1 : 1	0,1 г HCl в диоксане (~27%)	1,5	60	20,0
2	1 : 1,8	То же	48	18	12,0
3	1 : 1,2	0,1 г HCl (водная 30%-ная)	48	18	11,0
4	1 : 1,2	0,1 г $CH_3CHBrSC_2H_5$	48	18	10,5

в) Взаимодействие монотиоацеталя с этанолом под действием SO_2 (уравнение 10). В охлажденную до 0° смесь 6,5 г (0,05 мол.) монотиоацеталя и 4,6 г (0,1 мол) этанола пропускали в течение 5 мин. медленный ток SO_2. Подъема температуры не наблюдалось. В течение 1,5 час. смесь нагревалась при 60—65° и через 2 суток была разогнана. При разгонке получены следующие фракции:

Фр. I, в охлажденной ловушке (42 мм); 4,4 г
Фр. II; т. кип. 20—60° (42 мм); 1,9 г
Фр. III, т. кип. 50—80° (42 мм); 2,6 г
Фр. IV, т. кип. 50—65° (12 мм); 1,0 г
Смолистый остаток 1,0 г

Фракции I, II и III были подвергнуты фракционной разгонке при нормальном давлении; получено:

Фр. I, т. кип. 30—44°; 0,2 г
Фр. II, т. кип. 44—74°; 0,2 г
Фр. III, т. кип. 74—80°; 5,4 г; n_D^{20} 1,3702
Фр. IV, т. кип. 80—100°; 1,4 г; n_D^{20} 1,3940
Смолистый остаток 1,5 г;

Фракция I представляет этилмеркаптан. Содержание диэтилацеталя во фракции III 32—33%, а во фракции IV 76—77%.

3. Гидрогалоидирование винилэтилсульфида

а) Присоединение хлористого водорода (уравнение (11). 9,3 г винилэтилсульфида охлаждено до —10° в трехгорлой колбе с мешалкой, холодильником и газопроводной трубкой. Через газопроводную трубку пропущен ток сухого хлористого водорода. С началом выделения хлористого водорода через холодильник пропускание его было прекращено. При разгонке получено:

Фр. I, т. кип. 36—46° (30 мм); 0,6 г
Фр. II, т. кип. 46—47° (30 мм); 10,6 г

Фракция II представляет α-хлордиэтилсульфид (выход 80,9%), после повторной разгонки имеет т. кип. 64—47°(30 мм); n_D^{20} 1,4705; d_4^{20} 1,012; найдено *MR* 33,44; вычислено *MR* 33,50.

Найдено * %: Cl 28,41; 28,18; S 25,13; 25,10
C_4H_9ClS. Вычислено %: Cl 28,45; S 25,74

В литературе для α-хлордиэтилсульфида указаны следующие данные: т. кип. 42—45° (25 мм) [13] и т. кип. 39° (24 мм) [8].

б) Взаимодействие α-хлордиэтилсульфида с водой (уравнение 13). Навеска α-хлордиэтилсульфида внесена в мерную колбу с водой. Содержимое колбы после взбалтывания и стояния в течение 15 мин. доведено до метки спиртом. Определение HCl произведено алкалиметрически, определение CH_3CHO — гидроксиламиновым методом и меркапталя — сулемовым методом. Результаты определений двух параллельных опытов представлены в табл. 5.

Таблица 5

Взаимодействие α-хлордиэтилсульфида с водой

№ опыта	Навеска α-хлордиэтилсульфида в г	Найдено в % от теорет.		
		HCl	ацетальдегида	меркапталя
1	1,2340	99,86	98,77	97,67
2	1,2427	99,06	99,36	97,57

α-Хлордиэтилсульфид сохраняется без разложения в колбе с притертой пробкой в течение 7—8 дней, после чего начинает осмоляться. При разбавлении абсолютным эфиром сохраняется без изменения в течение нескольких месяцев.

в) Присоединение бромистого водорода (уравнение 12). Опыт 1. Присоединение HBr проводилось в таких же условиях, как и присоединение HCl. При этом из 8,5 г винилэтилсульфида получено 16,5 г сырого α-бромдиэтилсульфида (теория 16,2 г). Излишек бромистого водорода был удален при помощи водоструйного насоса. При разгонке получено: 12,5 г вещества с т. кип. 45—50° (7,5 мм) (остаток в колбе 2 г). Выход α-бромдиэтилсульфида 77,1% от теорет. После вторичной разгонки продукт имел следующие константы: т. кип. 39—41,5° (5 мм); n_D^{20} 1,5130; d_4^{20} 1,3677; найдено *MR* 37,18; вычислено *MR* 36,47

Найдено ** %: Br 46,69; 46,64; S 18,80; 18,70
C_4H_9BrS. Вычислено %: Br 47,25; S 18,90

Вещество сильно дымит на воздухе и к концу первых суток буреет. При разбавлении абсолютным эфиром сохраняется в низменном виде в течение ряда месяцев.

г) Присоединение бромистого водорода в среде пентана в присутствии азонитрила изомасляной кислоты (опыт 2). В ампулу помещено 3,4 г винилэтилсульфида, 14 г пентана и 0,05 г 2,2-азо-бис-нитрила изомасляной кислоты. Ампула продута азотом вначале при комнатной температуре, а затем при охлаждении; в нее сконденсировано 3,5 г бромистого водорода.

* Определено титрованием гидролизата (см. табл. 5).
** Определено титрованием гидролизата (см. табл. 6).

Ампула, замороженная жидким азотом, эвакуировалась в течение 20 мин. и запаивалась. После нагревания в течение 2 час. при 60—70° ампула была оставлена на ночь. При разгонке получено 5,2 г вещества с т. кип. 45—47° (7 мм); n_D^{20} 1,5130 (остаток в колбе 0,2 г). Выход продукта 79,6%.

д) **Взаимдействие α-бромдиэтилсульфида с водой (уравнение 13).** Навеска α-бромдиэтилсульфида встряхивалась в мерной колбе с 10—15 мл воды в течение 15 мин. Определение компонентов [HBr, CH_3CHO и $CH_3CH(SC_2H_5)_2$] в гидролизате проводилось теми же методами, что и в случае α-хлордиэтилсульфида. Результаты титрования бромидов, полученных в различных условиях, приведены в табл. 6.

Таблица 6

Взаимодействие α-бромдиэтилсульфида с водой

№ опыта	Навеска α-бромдиэтилсульфида в г	Найдено в % от теорет.		
		HBr	ацетальдегида	меркапталя
1	1,1436	98,8	99,6	99,6
2	1,6236	98,75	99,3	98,8

Присоединение HBr к винилэтилсульфиду как в присутствии азонитрила изомасляной кислоты (опыт 2), так и без него (опыт 1) протекает исключительно в соответствии с правилом Марковникова.

ВЫВОДЫ

1. Изучены ионные реакции взаимодействия винилэтилсульфида с водой, этиловым спиртом, хлористым и бромистым водородом. Показано, что в этом случае присоединение продуктов протекает по правилу Марковникова, т. е. так же, как и для простых виниловых эфиров.

2. Найдены условия гидролиза винилэтилсульфида. Установлено, что под действием слабокислого раствора $NH_2OH \cdot HCl$ гидролиз его протекает значительно медленнее, чем для винилэтилового эфира. Винилэтилсульфид подвергается гидролитическому распаду под действием 5% HCl в воднодиоксановой среде. При этом образуется ацетальдегид и меркапталь.

3. Исследованы условия присоединения спирта к винилэтилсульфиду с образованием монотиоацеталя. Исследованы некоторые свойства монотиоацеталя.

4. Разработаны условия гидрогалоидирования винилэтилсульфида. Проведено присоединение хлористого и бромистого водорода с образованием α-галоиддиэтилсульфидов с выходом до 80%: показано, что α-галоиддиэтилсульфиды полностью гидролизуются водой на холоду, образуя количественно галоидоводород, ацетальдегид и диэтилмеркапталь.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14.XI.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 212—256.
2. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН 1951, № 4, 438.
3. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 3, 526.

4. Е. Н. Прилежаева, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 3, 517.
5. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, ЖОХ **17**, 1129 (1947); М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Ж. анал. хим. **6**, 348 (1951).
6. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, ЖОХ **17**, 565 (1947).
7. C. Whither, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc. **43**, 636—638 (1921).
8. H. Böhme, H. Fischer, R. Frank, Ann. **563**, 354 (1949).
9. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 1, 162.
10. E. Fromm, Ann. **253**, 140 (1889).
11. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 2, 357.
12. F. F. Kipnis, H. Soloway, J. Ornfelt, J. Am. Chem. Soc. **73**, 1783 (1951).
13. L. Ramberg, B. Bächlund, Arkiv för Kemi, Mineralogi, Geologi **13**, № 27 (1940).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 1

В. В. КОРШАК и Т. М. ФРУНЗЕ

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 69. О ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ ПОЛИАМИДОВ ОТ КОЛИЧЕСТВА ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Высокую механическую прочность и повышенные температуры плавления полиамидов рядом авторов предложено объяснять наличием водородных связей между макромолекулами полиамидов [1,2,3]. Подобный взгляд находит подтверждение также и в том, что силы молекулярной когезии для метиленовых и амидных групп сильно отличаются; так, для метиленовой группы сила молекулярной когезии равняется 1780 кал/г-мол., а для амидной группы 16 200 кал/г-мол. [4]. В соответствии с этим основную роль должно играть количество амидных связей. Так, при сравнении свойств эфира и амида адипиновой кислоты легко заметить большую разницу между ними.

Полигексаметиленадипинат $[-CO-(CH_2)_4-CO-O-(CH_2)_6-O-]_x$ плавится при 56° [5], а полигексаметиленадипинамид $[-CO-(CH_2)_4-CO-$ $-NH-(CH_2)_6-NH-]_x$ плавится при 250° [6]. Поскольку температура плавления служит мерой взаимодействия цепей макромолекул друг с другом, то приведенные температуры показывают весьма яркое различие этих двух соединений. Очевидно, что сила межцепного взаимодействия будет связана с концентрацией полярных амидных групп, и это должно находить свое отражение в величине температуры плавления. В литературе имеются данные, иллюстрирующие эту зависимость, как, например, приведенные ниже температуры плавления полиамидов адипиновой кислоты с различными диаминами (табл. 1).

Таблица 1

Влияние количества метиленовых групп в звене на температуру плавления полиамидов [6, 7].

Наименование полиамида	Формула полиамида	Число метиленовых групп в диамине	Т. пл. в °C
Полидиметиленадипинамид	$-CO(CH_2)_4CONH(CH_2)_2NH-$	2	308
Политетраметиленадипинамид	$-CO(CH_2)_4CONH(CH_2)_4NH-$	4	278
Полигексаметиленадипинамид	$-CO(CH_2)_4CONH(CH_2)_6NH-$	6	250
Полиоктаметиленадипинамид	$-CO(CH_2)_4CONH(CH_2)_8NH-$	8	235
Полидекаметиленадипинамид	$-CO(CH_2)_4CONH(CH_2)_{10}NH-$	10	230

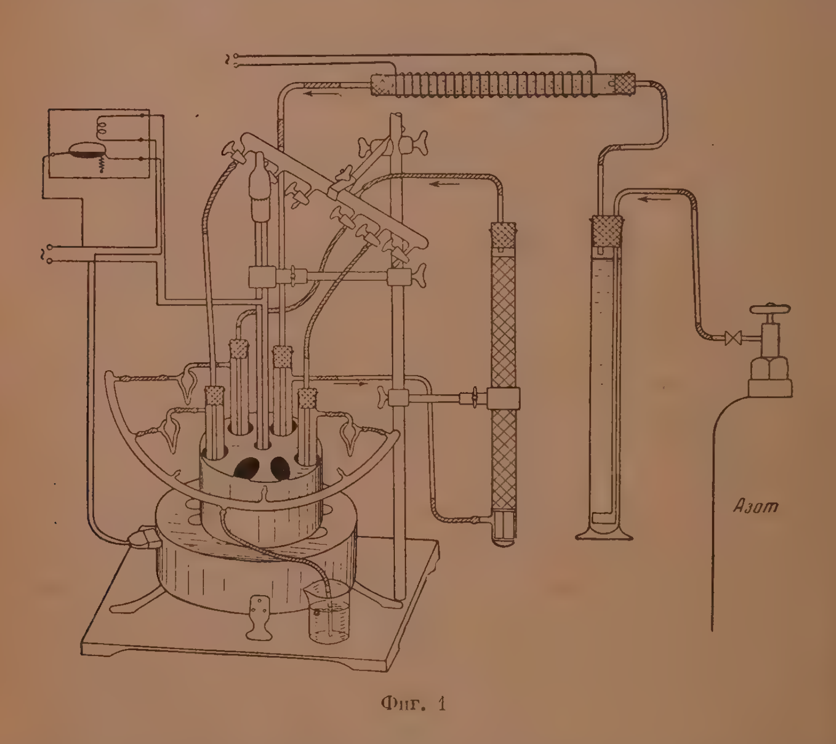
Вторым способом уменьшения количества водородных связей должно являться создание условий, препятствующих возникновению водородных связей между амидными группами, что может быть достигнуто либо замещением амидного водорода, либо изменением расстояния между амид-

ными связями. Последнее достигается при образовании смешанных полиамидов, которые получаются при взаимодействии нескольких диаминов и дикарбоновых кислот в реакции образования полиамида.

Для выяснения эффекта изменения количества водородных связей на свойства полиамида было предпринято данное исследование.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТОВ

Нами были получены смешанные полиамиды из гексаметилендиамина и одновременно двух дикарбоновых кислот, таких, как адипиновая, пробковая, азелаиновая и себациновая кислоты, в различных парных комбинациях. Выбор кислот обуславливался необходимостью иметь полиамиды у которых расстояния между амидными группами можно было бы варьировать в достаточно широких пределах через различные интервалы. Из числа полученных нами полиамидов продукт поликонденсации гексаме-



Фиг. 1

тилендиамина со смесью адипиновой и себациновой кислот был описан Кэтлином, Сервином и Уилеем [8], а также Стастни [9]. Отметим здесь, что полученная нами для этой системы кривая температур плавления совпала с описанной в литературе.

Поликонденсация проводилась при нагревании смеси исходных веществ в токе чистого азота при постепенном поднятии температуры от 170—200° до 250—260°, в зависимости от природы исходных веществ. Нагревание производилось на установке, изображенной на фиг. 1. Исходные вещества помещают в пробирки с боковыми отводами, которые соединяются с одной общей коллекторной трубкой, имеющей один общий отвод, погруженный в воду. Азот тщательно очищают от кислорода, пропуская через щелочной раствор пирогаллола, кварцевую трубку, заполненную силикагелем, по-

крытым медью, и нагреваемую до 450°. Затем после просушивания над хлористым кальцием и пятиокисью фосфора азот окончательно очищают от кислорода, пропуская через расплавленный полиамид при 250°. Пробирки нагревают в сплавной бане, регулируя температуру при помощи электронного реле.

У полученных полиамидов определяют температуру плавления, нагревая кусочек продукта в пробирке под слоем расплавленного парафина. Пробирку нагревают в глицериновой бане, поднимая температуру со скоростью 1—2° в минуту. Температура плавления сильно зависит от скорости нагревания бани. При быстром нагревании продукты плавятся значительно ниже и разница иногда достигает 10°. Большинство смешанных полиамидов имеет сильно растянутую температуру плавления. Продукт сначала размягчается, начинает деформироваться под внешним воздействием и затем плавится. Интервал температур от размягчения до плавления различен, но большей частью равен 10°. Кроме температуры плавления, для полученных продуктов определялась растворимость в спирте или смеси спирта с хлороформом. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Температуры плавления исследованных бинарных систем в °С

Соотношение исходных веществ**	Наименование исходных веществ*				
	ЯГ/АГ	ПГ/АГ	АзГ/АГ	СГ/АГ	АзГ/СГ
1,0/0,0	210—212	225—227	205—208	210—212	205—208
0,8/0,2	200—205	210—213	190—195	190—195	195—198
0,6/0,4	200—207	197—203	178—180	185—186	180—185
0,5/0,5	—	—	185—190	190—195	178—180
0,4/0,6	210—215	210—215	205—208	190—197	170—175
0,2/0,8	232—239	230—237	220—230	220—227	190—195
0,0/1,0	250—252	250—252	250—252	250—252	210—212

* Сокращения обозначают: Я — янтарная кислота; П — пробковая кислота; Аз — азелаиновая кислота; С — себациновая кислота; А — адипиновая кислота; Г — гексаметилендиамин.

** Соотношения указаны в молях. В числителе и знаменателе указаны те же соли, которые находятся в числителе и в знаменателе в графе «Наименование исходных веществ».

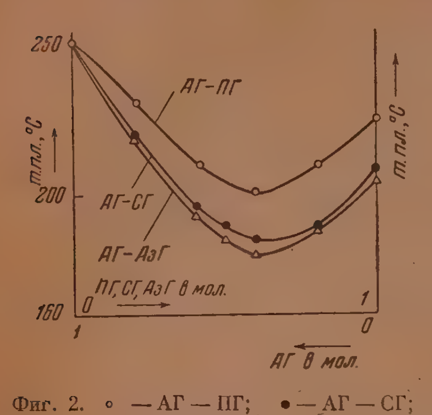
ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

На фиг. 2 показано изменение температур плавления бинарных систем ПГ—АГ, АзГ—АГ, СГ—АГ, а на фиг. 3 — системы АзГ—СГ в зависимости от изменения количественного состава полимеров*.

Как видно из фиг. 2 и 3, с изменением количественного состава полимеров изменяются их температуры плавления и все другие свойства продуктов, причем между такими их свойствами, как температура плавления и растворимость, наблюдается тесная связь. Температура плавления понижается и проходит через минимум, который в большинстве случаев приходится на продукт с содержанием 0,6 мол. вещества, содержащего дикарбоновую кислоту с большей длиной цепи. Это соответствует содержанию ~60 вес.% этого компонента.

* Продукты, полученные из соли ЯГ, по своим свойствам резко отличаются от остальных веществ. Причина этого, повидимому, заключается в ином направлении реакции. Установление причины такого отличия будет сделано нами в будущем.

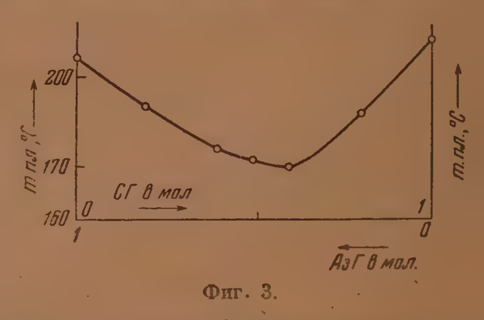
Следует отметить, что положение минимума тем ниже, чем больше длина молекулы дикарбоновой кислоты, входящей в состав исходной соли. Так, в случае системы ПГ—АГ наибольшее снижение температуры плавления составляет 53°, а для системы СГ—АГ оно равно 65°. Следовательно, себациновая кислота, содержащая десять атомов углерода в молекуле, оказывает большее влияние, чем пробковая кислота, содержащая только восемь атомов углерода.



Фиг. 2. ○ — АГ — ПГ; ● — АГ — СГ; △ — АГ — АзГ

В случае азелаиновой кислоты имеет место отклонение от этого правила, так как она хотя и имеет в молекуле девять атомов углерода, т. е. меньше, чем себациновая кислота, однако вызывает большее снижение температуры плавления в бинарной системе АГ—АзГ, чем себациновая в системе АГ—СГ. В первой системе минимальная температура плавления равна 178°, а во второй системе 185°. Этот результат, очевидно, определяется тем обстоятельством, что азелаиновая кислота, являясь нечетной кислотой, имеет меньше возможностей для образования водородных связей в продукте реакции, как это нами будет рассмотрено подробнее ниже. В системе СГ—АзГ хотя и образуется продукт с наименьшим абсолютным значением температуры плавления, равным 170°, однако относительное падение температуры плавления по сравнению с температурами плавления продуктов, полученных из одной исходной соли, здесь оказывается равным всего лишь ~40°, т. е. меньше, чем в случае других исследованных нами систем.

Все полученные нами продукты очень плохо растворяются в органических растворителях, за исключением крезола, в котором отмечается хорошая растворимость этих продуктов. Они растворяются хорошо также и в кислотах (серной, соляной, муравьиной), в диметилформамиде, в хлоралгидрате, в водном феноле, т. е. в тех же растворителях, в которых растворимы полиамиды, получаемые из соли гексаметилендиамина и одной дикарбоновой кислоты. Если расположить растворители в ряд по убыванию их растворяющей способности, то для системы СГ—АзГ получается следующая последовательность: крезол, изопропиловый спирт, смесь этилового спирта с хлороформом, метиловый спирт, этиловый спирт, метилцеллозольв, этилцеллозольв.



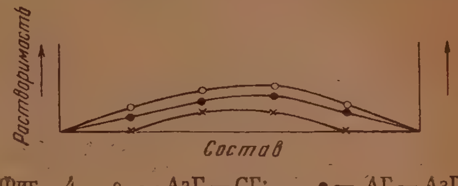
Фиг. 3.

На фиг. 4 показано, как изменяется растворимость полученных нами продуктов в смеси этилового спирта с хлороформом в зависимости от состава.

Из фиг. 4 видно, что растворимость тем выше, чем ниже температура плавления продукта. Так, продукты систем, исследованных нами, можно расположить в следующий ряд по уменьшению их растворимости: СГ—АзГ, АзГ—АГ, СГ—АГ, ПГ—АГ. Растворимость продуктов, принадлежащих к последним системам, столь мала, что ее не удалось показать на графике.

Как температура плавления, так и растворимость кристаллических полимеров являются выражением сил межцепного взаимодействия, т. е.

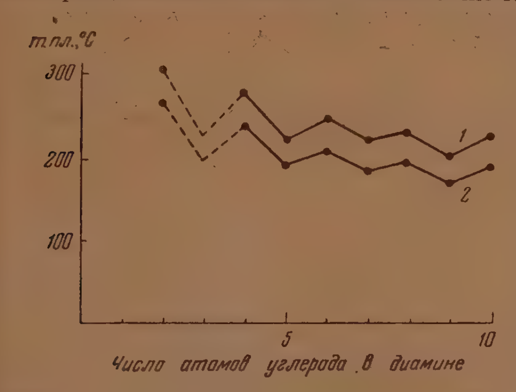
сил, связывающих отдельные макромолекулы полимера в данном образце высокомолекулярного соединения. Чем выше температура плавления и чем меньше растворимость данного полимера, тем большие силы связывают отдельные молекулы друг с другом, и, наоборот, чем ниже температура плавления и чем больше растворимость вещества, тем меньше силы, действующие между его отдельными молекулами. Поскольку плавление и растворение представляют процессы разрушения кристаллической решетки полимера, то легкость их протекания может служить выражением прочности.



Фиг. 4. ∘ — АзГ — СГ; • — АГ — АзГ; × — АГ — СГ

Полиэтилен плавится при температуре 110° [10]. Полиамиды плавятся при более высоких температурах и их температуры плавления повышаются в соответствии с уменьшением длины звена, как это показано на фиг. 5, где приведено графическое изображение изменения температур плавления полиамидов адипиновой и себациновой кислот с различными диаминами в зависимости от изменения числа атомов углерода в молекуле диамина [11].

Между прочим, интересно отметить, что, как видно из фиг. 5, наблюдается периодическое повышение и понижение температур плавления полиамидов в зависимости от того, содержит ли диамин четное или нечетное число атомов углерода, причем так же, как и в случае дикарбоновых кислот, полиамиды из четных диаминов плавятся при более высокой температуре, чем оба соседние полиамида, полученные из нечетных диаминов. Одним из нас [12] ранее было показано, что температуры плавления полиэфиров изменяются в зависимости от того, является ли дикарбоновая кислота четной или нечетной, т. е. полиэфиры из нечетной кислоты плавятся при более низкой температуре, чем оба соседних полиэфира, которые получены из четных кислот [13]. Следовательно, фактор четности играет такую же роль в ряду диаминов, как и в ряду дикарбоновых кислот.



Фиг. 5. 1 — полиамиды адипиновой кислоты; 2 — полиамиды себациновой кислоты

Таким образом, можно сделать вывод, что более высокие температуры плавления полиамидов по сравнению с полиэтиленом обязаны присутствию в их молекулах амидных связей. Действительно, если вычислить, как изменяется температура плавления полиамидов с изменением содержания амидных связей в процентах на каждые сто метиленовых групп в цепи полиамида, то получатся следующие данные, приведенные в табл. 3.

Отсутствие данных о температурах плавления полиамидов из других дикарбоновых кислот не позволило проверить эту зависимость более широко.

Приведенные в табл. 3 данные относятся к полиамидам дикарбоновых кислот с четным числом атомов углерода в молекуле, так как использовать имеющиеся данные для полиамидов нечетных дикарбоновых кислот не представляется возможным ввиду влияния фактора четности, вносящего значительные искажения. Если изобразить данные табл. 3 в виде графика

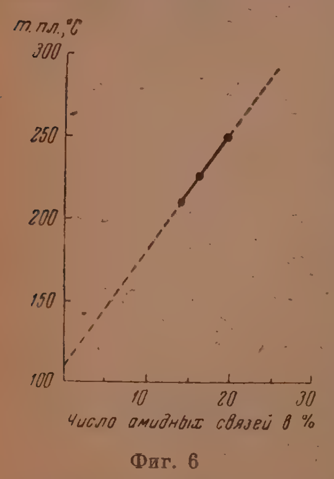
Таблица 3

Изменение температур плавления в ряду полигексаметиленамидов в зависимости от процентного содержания амидных связей

Название полиамида и формул основного звена	Количество метиленовых групп в			Число амидных связей в %	Т. пл. полиамида, в °С
	диамине	кислоте	звене полиамида		
Полигексаметиленадипинамид —$NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO$— . . .	6	4	10	20,0	250
Полигексаметиленсуберинамид —$NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_6CO$— . . .	6	6	12	16,6	225
Полигексаметиленсебацинамид —$NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_8CO$— . . .	6	8	14	14,3	210

для выяснения характера зависимости температур плавления полиамидов от процентного содержания амидных связей в цепи макромолекулы, то оказывается, что все точки укладываются на прямой линии (см. фиг. 6).

При продолжении этой прямой, как это показано на фиг. 6 пунктиром, последний пересекает ось ординат в точке 110°, т. е. в точке, соответствующей температуре плавления полиэтилена. Таким образом, между содержанием амидных связей в цепи полимера и температурой плавления устанавливается прямая связь. Нулевое содержание амидных связей как раз и имеется в случае полиэтилена. Отсюда можно сделать вывод, что температура плавления полиамидов не может быть ниже температуры плавления полиэтилена. Наличие амидных связей приводит к повышению температуры плавления в степени, прямо пропорциональной количеству этих связей. Следует, конечно, иметь в виду, что этот вывод справедлив лишь для полиамидов жирных дикарбоновых кислот и жирных диаминов с прямой цепью, не содержащей каких-либо заместителей, так как в случае соединений других типов закономерности существенно изменятся.



Фиг. 6

Наличие амидных группировок в молекуле полиамида позволяет возникнуть водородным связям, которые и являются ответственными за все те свойства, какие вызваны присутствием в молекуле амидных связей. Среди них важнейшими являются механические свойства, а также температура плавления и растворимость. Как те, так и другие являются выражением величины сил, связывающих отдельные молекулы в массе полимера, и поэтому их изучение весьма важно для полной характеристики последнего.

Поскольку для образования водородных связей необходимо определенное расположение амидных групп, при котором расстояние между амидными группами соседних молекул не превышает 2,7 Å, то естественно, что строение цепи полимера может в различной степени способствовать возникновению этих связей. Полиамиды из четных и нечетных аминокислот, так же как и из четных и нечетных диаминов и дикарбоновых кислот, резко отлича-

ются по своим температурам плавления, что объясняют чисто пространственным расположением амидных связей и различной возможностью в результате этого образования водородных связей [14]. Поэтому полиамиды из нечетных кислот имеют более низкую температуру плавления, чем полиамиды из четных дикарбоновых кислот. В случае полиамидов, образованных из смеси нескольких дикарбоновых кислот, возможности для образования водородных связей могут изменяться в очень широких пределах вследствие чисто пространственных факторов.

По мере изменения соотношения различных звеньев в цепи полиамида в зависимости от соотношения исходных веществ получаются продукты, содержащие различные количества звеньев, отличающихся по своей величине. Распределение этих звеньев в цепи образующихся макромолекул должно быть достаточно равномерным, как это следует из результатов прежних исследований. Так, одному из нас совместно с Рафиковым [15], Замятиной [16], Голубевым [17], Челноковой [18], Виноградовой [19] и другими удалось показать на ряде случаев поликонденсации дикарбоновых кислот с диаминами, гликолями, аминоспиртами и другими соединениями, что в условиях процесса поликонденсации, протекающего при повышенной температуре и в присутствии каталитически-активных веществ, к числу которых принадлежат и сами исходные вещества [20], имеют место интенсивные обменные реакции между молекулами полимера, исходных веществ и низкомолекулярных продуктов реакции [21]. Эти обменные реакции приводят к тому, что звенья различного строения распределяются в различных молекулах полимера в соответствии с термодинамической вероятностью, определяемой количеством звеньев различного строения и размером молекул полимера [22].

Один из нас совместно с Челноковой и Дистлером [23] в результате поликонденсации моноэтаноламина с себациновой кислотой получил полиамидоэфир, который имел такое же строение, как и полиамидоэфир, образовавшийся при поликонденсации ди-β-оксиэтилсебацинамида с себациновой кислотой. Подобный результат показывает, что в процессе поликонденсации в результате обменных реакций имеет место перераспределение отдельных звеньев, которые ведут себя совершенно свободно и вступают в соединение друг с другом в том порядке, какой соответствует статистической вероятности распределения звеньев в данных условиях.

На основании этих данных можно полагать, что в отличие от продуктов, получаемых при совместной полимеризации винильных мономеров, где убедительно доказано как неравномерное распределение остатков исходных мономеров между различными молекулами полимера, так и неравномерное распределение по длине цепи отдельной макромолекулы [24,25], в случае продуктов поликонденсации имеет место совершенно иная картина. В соответствии с этим можно полагать, что синтезированные нами полиамиды должны иметь одинаково построенные молекулы, содержащие в одинаковой пропорции остатки различных молекул исходных веществ, распределенных более или менее равномерно по длине цепи макромолекулы.

Это соображение позволяет более просто подойти к рассмотрению вопроса о возможности образования водородных связей между молекулами смешанного полиамида. Если бы в случае смешанных полиамидов не возникало помех для образования водородных связей между амидными группами, то следовало бы ожидать плавного изменения температур плавления в тех же пределах, в которых лежат температуры плавления полиамидов, полученных из одного исходного компонента. На самом же деле наблюдается наличие значительного падения температур плавления и минимум лежит при наличии 0,6 молярных частей компонента, содержащего кислоту с более длинной молекулой. Очевидной причиной этого является возникновение помех, препятствующих образованию водородных связей у некоторой части амидных групп. Если рассмотреть строение цепи смешанного поли-

амида на примере продукта, образованного совместной поликонденсацией солей СГ и АГ, то для продукта, содержащего эти соли в отношении 1 : 1, можно представить следующее расположение различных остатков в цепи макромолекулы:

— А — Г — С — Г — А — Г — С — Г — А — Г — С — Г —

— А — Г — А — Г — А — Г — С — Г — С — Г — С — Г —

— А — Г — А — Г — С — Г — А — Г — С — Г — С — Г —

и т. д. Легко заметить, что у молекул подобного строения возможности для образования водородных связей должны быть значительно меньше, чем у полиамидов, образованных из одного компонента. Если обозначить число атомов главной цепи в остатке от молекулы каждого компонента цифрами, то получится следующая картина для изображенных выше структур (пунктиром показаны водородные связи):

```
———6———8————10———8———6———8————10———8———6———8————10——8——
 :   :   :                               :   :    :   :
———6———8———6————8———6———8————10———8———10———8———10———8——
 :   :   :   :   :             :   :     :   :    :   :
———6———8————6———8————10——8————6———8———10———8———10———8——
```

Таким образом, можно показать, что благодаря различной длине отдельных компонентов возможность для образования водородных связей резко уменьшается и некоторые из них не реализуются, что и выражается в заметном снижении температуры плавления. В случае соотношения исходных солей 2 : 3, возможности для образования водородных связей становятся еще меньше, как это можно показать на такой же схеме:

— С — Г — А — Г — С — Г — А — Г — С — Г —

— С — Г — С — Г — С — Г — А — Г — А — Г —

— С — Г — С — Г — А — Г — С — Г — А — Г —

или при обозначении цифрами числа атомов в звене:

```
————10———8——   6———8————10———8——   6———8————10———8———
  :    :   :                                  :   :
————10———8————10———8————10———8——  6————8——  6———8————
  :    :   :     :   :              :   :     :   :
————10———8————10———8——   6———8————10———8——  6————8———
```

Легко заметить, что число водородных связей в этом случае будет еще меньше, чем в предыдущем, как из-за большего количества метиленовых групп, содержащихся в себациновой кислоте, которая преобладает, так и вследствие меньших возможностей чисто пространственного порядка для их образования.

Эти схемы имеют лишь иллюстративный характер и их нельзя использовать для вычисления количества водородных связей. Для этой цели можно воспользоваться графиком, приведенным на фиг. 6. Точки, соответствующие температуре плавления системы СГ—АГ при соотношении исходных веществ 1 : 1 и 3 : 2, равной 190 и 185°, приходятся на точки абсциссы, отвечающие количеству водородных связей в 11 и 10%. Подсчет количества амидных связей показывает, что у этих полиамидов должно быть 16,6 и 16,1% амидных связей. Таким образом, можно сделать вывод, что, благодаря особенностям строения смешанных полиамидов, из общего числа водородных связей реализуется только 66,2% у первого и 62,1% у второго полиамида. Остальные же амидные связи не имеют возможности сблизиться настолько, чтобы образовать водородную связь, и поэтому их наличие не влияет на свойства полиамида.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрен вопрос о влиянии водородных связей на свойства полиамидов на примере ряда смешанных полиамидов и показано, что в этом случае вследствие наличия пространственных препятствий значительная часть амидных связей не может вступать во взаимодействие с образованием водородных связей, что отражается на всем комплексе физических свойств полимера.

2. Исследованы свойства систем смешанных полиамидов на примере продуктов реакции гексаметилендиамина со смесями двух дикарбоновых кислот, включающих адипиновую, янтарную, пробковую, азелаиновую и себациновую кислоты.

3. Показано, что у полиамидов из различных диаминов и одной дикарбоновой кислоты температура плавления изменяется по ломаной линии, причем температуры плавления у полиамидов из диаминов, содержащих четное количество атомов углерода, имеют более высокие значения, чем у полиамидов из диаминов с нечетным числом атомов углерода в молекуле.

4. Найдено, что температуры плавления полиамидов дикарбоновых кислот с четным числом атомов углерода в молекуле изменяются в зависимости от количества амидных или водородных связей по прямой линии.

5. Предложен графический способ для определения количества водородных связей между молекулами в смешанных полиамидах.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12.XII. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. H. L. Huggins, J. org. Chem. 1, 440 (1936).
2. G. F. Zellhoefer, M. J. Copley, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc. 60, 1357 (1938).
3. W. O. Baker, C. S. Fuller, J. Am. Chem. Soc. 64, 2399 (1942).
4. Г. Марк, Усп. физ. наук 32, 239 (1947); Am. J. Phys. 13, 907 (1945).
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, ДАН 94, 61 (1954)
6. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, ЖОХ 14, 974 (1944).
7. I. D. Coffman, G. J. Berchet, W. R. Peterson, E. W. Spanagel, J. Polymer Sci. 2, 306 (1947).
8. W. E. Catlin, E. P. Czerwin, R. H. Willey, J. Polymer Sci. 2, 412 (1947).
9. F. Stastny, Kunststoffe 40, 273 (1950).
10. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М.—Л., 1950, стр. 353.
11. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, ч. 1. Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 449.
12. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, ДАН 89 1017 (1953).
13. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 1089.
14. R. Hill, E. E. Walker, J. Polymer Sci. 3, 609 (1948).
15. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Л. Н. Пинкина, ЖОХ 14, 1003 (1944).
16. В. В. Коршак, В. А. Замятина, ДАН 59, 909 (1948).
17. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Изв. АН СССР, ОХН 1946, № 2, 185.
18. Г. Н. Челнокова, В. В. Коршак, Сб. статей по общей химии, 2, 1953, стр. 1070.
19. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН 1952, 1109.
20. В. В. Коршак, Доклады на XIII международном конгрессе теоретической и прикладной химии, Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 267.
21. В. В. Коршак, Усп. хим. 21, 137 (1952).
22. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, В. А. Замятина, в сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений», Изд. АН СССР, М.— Л., 1949, стр. 3.
23. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, Г. И. Дистлер, ДАН 82, 569 (1952)
24. Б. Н. Рутовский, А. М. Шур, в сб. «Высокомолекулярные соединения», вып. 6. Госхимиздат, М., 1947, стр. 1.
25. С. Н. Ушаков, С. П. Миценгендлер, Г. А. Штрайхман, Усп. хим. 19, 265 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 1

Г. С. КОЛЕСНИКОВ, В. В. КОРШАК и Т. В. СМИРНОВА

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 70. ОБ ОСОБЕННОСТИ РОСТА ЦЕПИ В РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА*

Одним из нас вместе с Рафиковым и Замятиной [1] было показано, что процесс поликонденсации представляет весьма сложную равновесную систему обратимых реакций. Одновременно с реакцией роста цепи, приводящей к образованию линейных продуктов поликонденсации различного молекулярного веса [2,4], имеет место и обратный процесс — процесс деструкции образовавшихся высокомолекулярных соединений исходными веществами, низкомолекулярными продуктами реакции и продуктами поликонденсации различного молекулярного веса — димерами, тримерами и т. п. Установлено, например, что полиамиды претерпевают деструкцию при действии карбоновых кислот и аминов [3], а полиэфиры деструктируются при действии карбоновых кислот, спиртов и гликолей [4].

Скорости реакций роста цепи и деструкции в ходе процесса поликонденсации изменяются, и в начале процесса скорость реакции роста цепи значительно превышает скорость деструкции. Однако в ходе процесса поликонденсации скорость реакции роста цепи уменьшается, а скорость деструкции возрастает и, наконец, эти скорости уравниваются и наступает состояние равновесия. С этого момента рост молекул полимера прекращается и молекулярный вес продуктов поликонденсации не увеличивается. Состояние равновесия, следовательно, определяет молекулярный вес конечных продуктов поликонденсации.

Процессы поликонденсации и деструкции были достаточно хорошо изучены с точки зрения влияния соотношения и природы реагирующих веществ [2—5], однако до сих пор не выяснен окончательно вопрос о роли катализатора при процессах поликонденсации. Эти процессы часто протекают при повышенных температурах и в присутствии катализаторов или же компоненты реакции сами могут являться катализаторами, как, например, кислоты и гликоли при полиэтерификации [6]. Естественно, что природа и концентрация катализатора не безразличны для процессов поликонденсации, так как действие катализатора на различные компоненты реакционной системы будет различно, что в конечном счете может сказаться на состоянии равновесия, сдвигая его в ту или иную сторону и тем самым определяя молекулярный вес продуктов поликонденсации. Поэтому мы проследили влияние катализатора на рост цепи продукта поликонденсации 1,2-дихлорэтана с бензолом, протекающей в присутствии хлористого алюминия.

Ранее [5] нами было изучено влияние соотношения реагирующих веществ на свойства продуктов поликонденсации 1,2-дихлорэтана с бензолом в присутствии хлористого алюминия. Оказалось, что молекулярный вес полифениленэтила, являющегося высокомолекулярным продуктом такой поликонденсации, изменяется в зависимости от избытка бензола

* Оно же сообщение 12 из серии «О механизме реакции Фриделя — Крафтса».

таким образом, что с уменьшением этого избытка молекулярный вес полифениленэтила увеличивается. По аналогии с другими реакциями поликонденсации можно было предполагать, что при поликонденсации 1,2-дихлорэтана с бензолом, проводимой всегда в присутствии катализатора, одновременно будет иметь место реакция деструкции образовавшегося полифениленэтила. Молекулярный вес полифениленэтила будет определяться состоянием равновесия, зависящим в свою очередь не только от соотношения реагирующих веществ, но, повидимому, и от количества катализатора, так как изменение этого количества должно изменять его концентрацию в реакционной системе и вследствие этого изменять скорость деструкции и общую скорость процесса. Основные реакции, протекающие при поликонденсации 1,2-дихлорэтана с бензолом, следующие:

$$n\mathrm{ClCH_2CH_2Cl} + (n+1)\,\mathrm{C_6H_6} \xrightarrow{\mathrm{AlCl_3}} \mathrm{C_6H_5(CH_2CH_2C_6H_4)_{\mathit{n}}H} + 2n\mathrm{HCl}.$$

$$\mathrm{C_6H_5(CH_2CH_2C_6H_4)_{\mathit{n}}H} + m\mathrm{C_6H_6} \xrightarrow{\mathrm{AlCl_3}} (m+1)\,\mathrm{C_6H_5(CH_2CH_2C_6H_4)_{\mathit{n/m}+1}H}$$

Методика работы была такая же, как и ранее [5]. Было проведено несколько серий опытов, причем в каждой серии соотношение реагирующих веществ и условия реакции оставались постоянными, а изменялось количество катализатора. Полученные результаты показаны в табл. 1—4. В этих таблицах количество взятого хлористого алюминия дано в молярных процентах от 1,2-дихлорэтана.

Таблица 1

Поликонденсация 1,2-дихлорэтана с бензолом

(Бензол : дихлорэтан = 1,2)

Хлористый алюминий в мол. %	Выход в % от теорет.			Мол. вес полифениленэтила
	дифенилэтана	бис-[p(β-фенилэтил)]-бензола	полифениленэтила	
0,53	Реакции не произошло			
1,06	Реакции не произошло			
1,59	6,2	3,5	5,4	1460
2,12	8,4	4,2	8,9	1750
2,65	1,8	1,3	42,2	6740
3,58	2,5	2,7	74,8	6450
5,30	3,7	2,9	56,8	3340

Таблица 2

Поликонденсация 1,2-дихлорэтана с бензолом

(Бензол : дихлорэтан = 1,3)

Хлористый алюминий в мол. %	Выход в % от теорет.			Мол. вес полифениленэтила
	дифенилэтана	бис-[p(β-фенилэтил)]-бензола	полифениленэтила	
0,58	Реакции не произошло			
1,15	6,3	4,6	39,5	3040
1,73	3,4	3,0	49,4	4220
2,30	4,0	4,6	66,4	3600
2,88	4,0	4,6	65,6	3650
3,89	4,0	2,5	73,5	4020
5,76	4,1	4,5	74,4	3280

Таблица 3

Поликонденсация 1,2-дихлорэтана с бензолом

(Бензол : дихлорэтан = 1,5)

Хлористый алюминий в мол. %	Выход в % от теорет.			Мол. вес полифениленэтила
	дифенилэтана	бис-[p(β-фенилэтил)]-бензола	полифениленэтила	
0,66	Реакции не произошло			
1,33	6,8	5,6	65,8	3310
1,66	6,8	5,6	61,2	3100
1,99	7,3	6,2	71,4	2760
2,65	7,3	6,5	70,5	3080
3,32	6,6	5,9	64,6	2590
4,47	6,8	7,4	68,0	2620
6,63	3,6	0,9	75,5	1880

Таблица 4

Поликонденсация 1,2-дихлорэтана с бензолом

(Бензол : дихлорэтан = 2,0)

Хлористый алюминий в мол. %	Выход в % от теорет.			Мол. вес полифениленэтила
	дифенилэтана	бис-[p(β-фенилэтил)] бензола	полифениленэтила	
0,88	Реакции не произошло			
1,77	3,2	5,8	27,2	3010
2,65	16,8	12,4	60,0	2430
3,53	17,5	8,0	69,2	2740
4,41	14,3	12,1	53,8	2200
5,96	12,6	11,5	52,2	2100

Из табл. 1—4 видно, что для получения полифениленэтила максимального молекулярного веса необходимо применять определенное количество хлористого алюминия для каждого соотношения реагирующих веществ. Применение меньших количеств хлористого алюминия или дает низкомолекулярный продукт поликонденсации с небольшим выходом или реакция в этом случае вообще не имеет места. Применение хлористого алюминия в количествах, превышающих оптимальное, приводит к понижению молекулярного веса полифениленэтила, не отражаясь заметным образом на выходе последнего. Особенно заметно влияние взятого количества хлористого алюминия на молекулярный вес полифениленэтила при молярном соотношении «бензол : дихлорэтан», равном 1,20. В тех случаях, когда количество хлористого алюминия меньше 2,6 мол. % от взятого 1,2-дихлорэтана, реакция поликонденсации или не имеет места или приводит к образованию полифениленэтила низкого молекулярного веса с небольшим выходом. Увеличение количества хлористого алюминия выше 4,0—4,5 мол. % от взятого дихлорэтана приводит к резкому понижению молекулярного веса полифениленэтила.

Полученные результаты, повидимому, могут быть объяснены следующим образом. Первой стадией процесса поликонденсации 1,2-дихлорэтана с бензолом в присутствии хлористого алюминия является, вероятно, образование комплексного соединения хлористого алюминия и 1,2-дихлорэтана.

$$ClCH_2CH_2Cl + Al_2Cl_6 \rightleftarrows ClCH_2CH_2Cl \cdot Al_2Cl_6.$$

В действительности такой комплекс должен иметь более сложный состав, например nClCH$_2$CH$_2$Cl $\cdot$ mAl$_2$Cl$_6$, как это было показано одним из нас сов-

местно с Лебедевым [7]; однако для простоты изложения в дальнейшем мы будем принимать простейший состав комплекса $ClCH_2CH_2Cl \cdot Al_2Cl_6$, так как это позволяет яснее показать процессы, происходящие при поликонденсации, не искажая в то же время принципа, положенного в основу объяснения полученных результатов. Комплекс $ClCH_2CH_2Cl \cdot Al_2Cl_6$ реагирует далее с бензолом, образуя тройной комплекс

$$ClCH_2CH_2Cl \cdot Al_2Cl_6 + 2C_6H_6 \rightleftarrows ClCH_2CH_2Cl \cdot Al_2Cl_6 \cdot 2C_6H_6.$$

Образование тройных комплексов, состоящих из ароматического углеводорода, алкилгалогенида и галогенида алюминия, было доказано одним из нас вместе с Лебедевым и Федосеевым [8].

Реакция между 1,2-дихлорэтаном и бензолом происходит внутри тройного комплекса и приводит к образованию тройного комплекса «дифенилэтан-хлористый алюминий—хлористый водород»

$$ClCH_2CH_2Cl \cdot Al_2Cl_6 \cdot 2C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5 \cdot Al_2Cl_6 \cdot 2HCl,$$

$$C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5 \cdot Al_2Cl_2 \cdot 2HCl \rightleftarrows C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5 \cdot Al_2Cl_6 + 2HCl.$$

Комплексное соединение дифенилэтана и хлористого алюминия вновь реагирует с дихлорэтаном и бензолом

$$C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5 \cdot Al_2Cl_6 + ClCH_2CH_2Cl \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5 \cdot Al_2Cl_6 \cdot ClCH_2CH_2Cl$$

$$C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5 \cdot Al_2Cl_6 \cdot ClCH_2CH_2Cl + C_6H_6 \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5 \cdot Al_2Cl_6 \cdot ClCH_2CH_2Cl \cdot C_6H_6$$

Реакция протекает внутри комплекса и приводит к образованию длинной цепи и выделению хлористого водорода

$$C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5 \cdot Al_2Cl_6 \cdot ClCH_2CH_2Cl \cdot C_6H_6 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5CH_2CH_2C_6H_4CH_2CH_2C_6H_5 \cdot Al_2Cl_6 \cdot 2HCl;$$

$$C_6H_5CH_2CH_2C_6H_4CH_2CH_2C_6H_5 \cdot Al_2Cl_6 \cdot 2HCl \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows C_6H_5CH_2CH_2C_6H_4CH_2CH_2C_6H_5 \cdot Al_2Cl_6 + 2HCl.$$

Дальнейшее увеличение цепи происходит аналогичным образом. Для того чтобы равновесие

$$ClCH_2CH_2Cl \cdot Al_2Cl_6 + 2C_6H_6 \rightleftarrows ClCH_2CH_2Cl \cdot Al_2Cl_6 \cdot 2C_6H_6$$

было сдвинуто в правую сторону настолько, чтобы количество тройного комплекса было достаточным для более или менее быстрого течения внутрикомплексного взаимодействия, необходимо наличие достаточного избытка одного из исходных компонентов. При небольшом избытке бензола, повидимому, необходимо наличие определенного, сравнительно большого, количества комплекса $ClCH_2CH_2Cl \cdot Al_2Cl_6$, чтобы получить достаточный сдвиг равновесия в правую сторону. В свою очередь количество комплекса $ClCH_2CH_2Cl \cdot Al_2Cl_6$ всецело зависит от количества хлористого алюминия и таким образом для достаточного сдвига равновесия вправо необходимо применение более или менее значительного количества хлористого алюми-

ния. Это полностью совпадает с полученными результатами. При увеличении избытка бензола для получения такого же сдвига равновесия вправо количество комплекса $ClCH_2CH_2Cl \cdot Al_2Cl_6$ должно быть меньше, чем в описанном выше случае. Иными словами, с увеличением избытка бензола в смеси реагирующих веществ количество хлористого алюминия, необходимое для достижения одинакового сдвига равновесия вправо, должно уменьшаться. Данные опытов хорошо согласуются с этим выводом; из табл. 1—4 видно, что минимальное количество хлористого алюминия, дающее полифенилен-

Таблица 5

Кинетика деструкции полифениленэтила бензолом

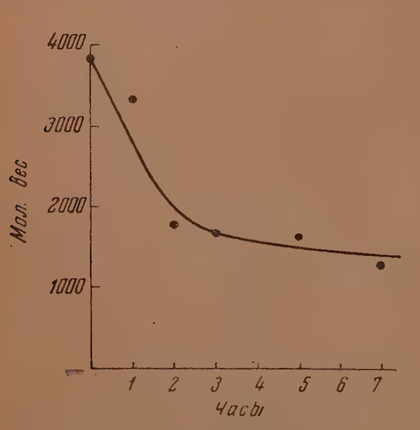
Продолжительность деструкции в час	Выход полифениленэтила в % от веса исходного полифениленэтила	Мол. вес полифениленэтила
0	100	3860
1	91	3310
2	78	1820
3	50	1720
5	25	1650
7	23	1280

Таблица 6

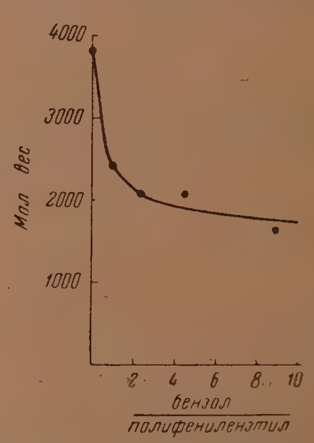
Зависимость деструкции полифениленэтила от количества бензола

Соотношение «бензол : полифениленэтил» (вес.)	Выход полифенилэтила в % от веса исходного полифениленэтила	Мол. вес полифениленэтила
0,00	100	3860
0,88	70	2420
2,2	40	2070
4,4	27	2140
8,8	25	1650

этил высокого молекулярного веса с удовлетворительным выходом, с увеличением соотношения «бензол : дихлорэтан» уменьшается. Подтверждением предложенного объяснения течения реакции является, по нашему мнению, отсутствие какого-либо взаимодействия между 1,2-дихлорэта-



Фиг. 1. Кинетика деструкции полифениленэтила бензолом



Фиг. 2. Влияние количества деструктирующего вещества (бензола) на молекулярный вес полифениленэтила

ном и бензолом в присутствии хлористого алюминия, взятых в соотношении «дихлорэтан : бензол : хлористый алюминий», равном 2,0 : 0,205 : 0,00615. В этом случае хлористого алюминия и бензола, повидимому, недостаточно для образования тройного комплекса $ClCH_2CH_2Cl \cdot Al_2Cl_6 \cdot 2C_6H_6$ в достаточном количестве, чтобы реакция между дихлорэтаном и бензолом протекала с заметной скоростью.

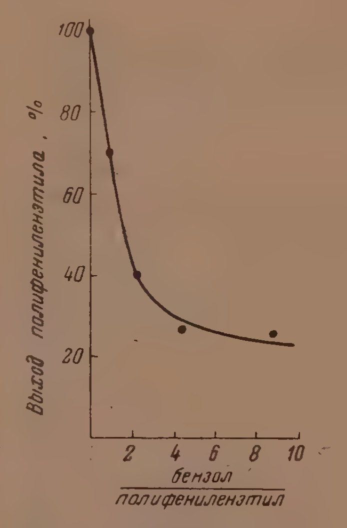
Однако количество хлористого алюминия не может быть увеличено выше определенного предела без того, чтобы не началось уменьшение моле-

кулярного веса полифениленэтила. Причиной понижения молекулярного веса в этом случае может явиться деструкция полифениленэтила бензолом, присутствующим в избытке, так как в условиях проведения реакции, когда присутствует избыток бензола, могут протекать одновременно две реакции: реакция поликонденсации 1,2-дихлорэтана с бензолом и деструкция полифениленэтила бензолом

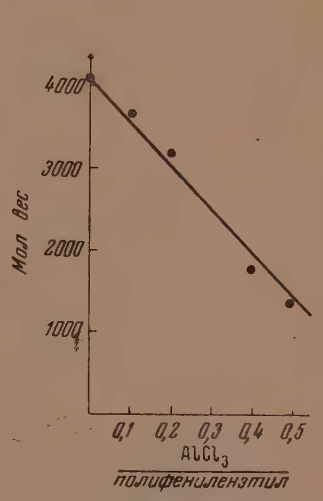
$$nClCH_2CH_2Cl + (n+1)\,C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5\,[CH_2CH_2C_6H_4]_nH + 2nHCl;$$

$$C_6H_5\,[CH_2CH_2C_6H_4]_nH + mC_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} (m+1)\,C_6H_5\,[CH_2CH_2C_6H_4]_{n/m+1}H.$$

Некоторые закономерности реакции поликонденсации 1,2-дихлорэтана с бензолом выяснены нами ранее [5]. Для выяснения основных закономерностей реакции деструкции полифениленэтила бензолом нами было изучено влияние некоторых факторов на эту реакцию, а именно: продолжительности реакции, соотношения реагирующих веществ и количества катализатора. Оказалось, что глубина деструкции при постоянном соотношении реагирующих веществ и постоянном количестве хлористого алюминия зависит от времени проведения реакции. Наблюдается одновременное изменение молекулярного веса и выходов продуктов деструкции — полифениленэтила и 1,2-дифенилэтана, причем с увеличением продолжительности реакции деструкции количество полифениленэтила и его молекулярный вес уменьшаются, а количество дифенилэтана, являющегося наиболее низкомолекулярным продуктом реакции: возрастает (табл. 5 и фиг. 1) (соотношение «бензол : полифениленэтил» = = 8,8 : 1, концентрация хлористого алюминия 50% от веса полифениленэтила).



Фиг. 3. Влияние количества деструктирующего вещества (бензола) на выход полифениленэтила



Фиг. 4. Влияние концентрации катализатора деструкции на молекулярный вес полифениленэтила

Изучение влияния соотношения реагирующих веществ при постоянном количестве катализатора и постоянной продолжительности реакции показало, что в этом случае, как и в случае полиамидов и полиэфиров [4], увеличение количества деструктирующего вещества приводит к понижению молекулярного веса и уменьшению количества полифениленэтила. Полученные результаты показаны в табл. 6 и на фиг. 2 и 3 (концентрация хлористого алюминия 50% от веса полифениленэтила, продолжительность реакции 5 час.).

Из табл. 6 и фиг. 2 видно, что наибольшее понижение молекулярного веса наблюдается уже при действии сравнительно небольших количеств бензола. Дальнейшее увеличение количества бензола вызывает меньшее понижение молекулярного веса, как это наблюдается обычно во всех случаях химической деструкции [9]. Количество взятого катализатора, так же как и количество бензола, влияет на молекулярный вес полифениленэтила и на выход продуктов деструкции. Результаты опытов, проведенных при постоянном соотношении реагирующих веществ и постоянной продолжительности реакции, но при изменяющихся количествах хлористого алюминия, показаны в табл. 7 и на фиг. 4 (продолжительность реакции 7 час.).

Таблица 7

Зависимость деструкции полифениленэтила от количества хлористого алюминия

[Бензол : полифениленэтил = 8,8 (вес.)]

Соотношение «хлористый алюминий:полифениленэтил» (вес.)	Выход полифениленэтила в % от веса исходного полифениленэтила	Мол. вес полифениленэтила
0,0	100	4070
0,1	73	3660
0,2	75	31 0
0,4	50	1780
0,5	17,5	1420

Из табл. 7 и фиг. 4 видно, что с увеличением количества хлористого алюминия деструкция углубляется, что проявляется в понижении молекулярного веса полифениленэтила. В связи с этим становится понятным понижение молекулярного веса полифениленэтила, наблюдающееся при увеличении количества хлористого алюминия выше оптимального, так как это вызывает не только рост концентрации тройного комплекса, но и увеличение числа центров деструкции, в результате чего происходит образование полифениленэтила с меньшим молекулярным весом. Таким образом, можно считать установленным, что реакция поликонденсации 1,2-дихлорэтана с бензолом в присутствии хлористого алюминия является равновесной и состояние равновесия зависит от соотношения всех компонентов реакционной системы.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что реакция поликонденсации 1,2-дихлорэтана с бензолом в присутствии хлористого алюминия является равновесной и состояние равновесия определяется соотношением всех исходных веществ.

2. Установлено, что полифениленэтил при действии бензола в присутствии хлористого алюминия претерпевает деструкцию; определены основные закономерности этой реакции.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.1.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, В. А. Замятина, Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 3.
2. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, ЖОХ 14, 974 (1944).
3. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН 1945, № 6, 609.
4. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, ДАН 57, 347 (1947).
5. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, ОХН 1951, № 5, 596.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, ДАН 77, 277 (1951).
7. В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, ДАН 57, 263 (1947).
8. В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, С. Д. Федосеев, ЖОХ 17, 575 (1947).
9. В. В. Коршак, ДАН 64, 525 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 1

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Н. К. КОЧЕТКОВ и Я. В. ДОМБРОВСКИЙ

β-АМИНОВИНИЛКЕТОНЫ

СООБЩЕНИЕ 3. СИНТЕЗ АЛКИЛ-β-АМИНОВИНИЛКЕТОНОВ

В ряде предыдущих работ, проведенных в нашей лаборатории, были показаны многочисленные возможности синтезов на основе легко доступных алкил-β-хлорвинилкетонов. Представляло несомненный интерес исследовать в этом отношении также алкил-β-аминовинилкетоны. Соединения эти интересны также сами по себе в теоретическом отношении, так как сопряжение карбонила, двойной связи и свободной пары электронов у азота

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=CH-\ddot{N}H_2$$

должно, вероятно, сказаться на их химических и физических свойствах. Кроме того, эти соединения могут оказаться интересными и практически; так, описано [1] применние алкил-β-аминовинилкетонов в качестве антидетонаторов.

До настоящего времени не было удовлетворительного метода получения алкил-β-аминовинилкетонов. Метод, заключающийся в действии солей аммония на соли оксиметиленкетонов [2], не может считаться общим из-за трудной доступности ряда кетонов; к этому нужно добавить, что эта реакция часто сопровождается образованием производных пиридина и выход аминовинилкетона сильно снижается [3, 4]. В патентной литературе [5, 6] описано получение алкил-β-аминовинилкетонов из соответствующих алкил-β-хлорвинилкетонов действием аммиака в безводных растворителях. После многократного воспроизведения этих условий опыта мы убедились, что этим путем аминовинилкетоны получаются с выходом не выше 25%.

Нам удалось разработать измененную методику синтеза алкил-β-аминовинилкетонов из β-хлорвинилкетонов, позволяющую получать их с высокими выходами (78—84% от теорет.). Это достигнуто проведением реакции аминирования в водном концентрированном растворе амиака с поддержанием высокой концентрации последнего путем непрерывного насыщения реакционной смеси газообразным аммиаком. Этот метод делает алкил-β-аминовинилкетоны легко доступными соединениями и дает возможность использовать их в органическом синтезе, что составляет предмет нашего дальнейшего исследования.

Алкил-β-аминовинилкетоны представляют собой высококипящие, бесцветные, постепенно желтеющие маслообразные жидкости. Экзальтация молекулярной рефракции для этих соединений составляет 3,36—3,55 единицы, что несколько ниже, чем у алкил-β-диалкиламиновинилкетонов, полученных недавно одним из нас [7].

Все полученные нами алкил-β-аминовинилкетоны обладают одним весьма интересным свойством: показатель преломления свежеперегнанного вещества быстро растет и в течение около 1,5 часа достигает предельной величины. Так, например, показатель преломления метил-β-аминовинилкетона изменяется от n_D^{20} 1,5462 до n_D^{20} 1,5668; после повторной перегонки этого же образца показатель преломления вновь изменяется в тех же границах. Вероятно, здесь мы имеем дело с таутомерным превращением, суть которого нами в настоящее время исследуется.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

600 мл 25%-ного водного раствора аммиака насыщают газообразным аммиаком при одновременном охлаждении раствора до 0—3°; затем, не прекращая тока аммиака, добавляют по каплям в течение 20 мин. при сильном перемешивании и охлаждении

Таблица

Синтез и свойства алкил-β-аминовинилкетонов $R—CO—CH=CH—NH_2$

R	Выход в %	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}*	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено	EMR	C в % найдено	C в % вычислено	H в % найдено	H в % вычислено
CH_3	84,4**	70—71 (3)	1,5668	1,0220	27,19	23,64	3,55	56,53 56,51	56,45	8,51 8,42	8,29
C_2H_5	77,8	72—73 (3)	1,5440	0,9893	31,62	28,26	3,36	60,88 60,74	60,59	9,37 9,19	9,15
n- C_3H_7	81,8	84—85 (3)	1,5327	0,9650	36,40	32,87	3,53	63,37 63,50	63,64	9,84 9,96	9,79
$(CH_3)_2CH$	80,2	55—56 (0,5)	1,5273	0,9610	36,24	32,87	3,37	63,31 63,52	63,64	9,71 9,72	9,79
$(CH_3)_2CH_2CH$	83,5	98—99 (2,5)	1,5221	0,9456	41,03	37,49	3,54	66,10 66,21	66,10	10,38 10,33	10,30
n- C_5H_{11}	79,6	103 (2)	1,5160	0,9342	45,65	42,10	3,55	68,05 68,24	68,11	10,88 10,71	10,72

* Приводятся максимальные показатели преломления, измеренные после хранения вещества в течение 2 час.

** Выход не снижается при проведении синтеза в бóльших масштабах (до 2 мол. хлорвинилкетона).

0,2 моля алкил-β-хлорвинилкетона. Перемешивание продолжают еще 2 часа, после чего смесь оставляют на несколько часов в бане со льдом. Раствор насыщают поташом, извлекают несколько раз эфиром (в случае метильного и этильного гомологов лучше всего в жидкостном эстракторе), вытяжки сушат поташом, отгоняют эфир и остаток перегоняют в вакууме. Выходы, константы и данные элементарного анализа полученных алкил β-аминовинилкетонов сведены в таблицу.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 27.X.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Фр. пат. 720619; С., **1932**, II, 486.
2. E. Benary, Ber., **63B**, 1573 (1930).
3. E. Benary, H. Psille, Ber. **57**, 828 (1924).
4. E. Benary, Ber. **60**, 914 (1927).
5. Фр. пат. 840107; С. **1939**, II, 3193.
6. Ам. пат. 2198260; С. А. **34**, 5463 (1940).
7. Н. К. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН 1953, № 6, 991.

А. Д. ПЕТРОВ, С. И. САДЫХЗАДЕ, В. М. ВДОВИН

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ MgBr-ВИНИЛЭТИНИЛА С ТРИФЕНИЛГАЛОИДСИЛАНАМИ

Изучение Mg-органического синтеза винилэтинилсиланов [1] привело нас к установлению значительных различий в синтезах триалкил-(и трифенил)винилэтинилсиланов и соответственных триалкил(и трифенил)винилэтинилметанов. Оказалось, что в то время, как отличающийся высокой реакционноспособностью $(C_6H_5)_3C \cdot Cl$ конденсируется [2] с $CH_2 = CH - C \equiv C \cdot MgBr$, его структурный аналог $(C_6H_5)_3SiCl$ с этим реагентом не взаимодействует. И наоборот, $(CH_3)_3SiCl$ с высокими выходами конденсируются с $BrMgC \equiv C - CH = CH_2$, в то время как углеродный аналог этого силикогалогенида $(CH_3)_3C \cdot Cl$ с указанным гриньяровым реагентом не взаимодействует.

В целях как выяснения причин указанного поведения в синтезе трифенилхлорсилана, так и преодоления препятствий для использования в синтезах соединений с трифенилсилильными радикалами, мы пошли по двум путям: а) введения в радикал фенил заместителя с положительной константой Гаммета (в качестве такового был взят хлор с $\sigma = +0{,}227$ [3]); б) замены в $(C_6H_5)_3SiCl$ хлора на фтор.

Решение заменить хлор на фтор было подсказано тем обстоятельством, что степень ионизации связи Si—F значительно выше, чем связи Si—Cl [4]. (Вследствие учета этого факта Петров и Чернышева [5] недавно смогли преодолеть значительные пространственные трудности и осуществить синтезы: тетраизопропилсилана, тетрациклогексилсилана, тетра-α-нафтилсилана.) В обоих случаях были достигнуты положительные результаты и нам удалось впервые синтезировать p-$(ClC_6H_4)_3Si - C \equiv C - CH = CH_2$ и $(C_6H_5)_3Si - C \equiv C - CH = CH_2$.

Таким образом, различия в реакционной способности $(C_6H_5)_3SiCl$ и $(C_6H_5)_3CCl$ обуславливаются, повидимому, как различной электронной плотностью связей с хлором этих силиконий и карбонийрадикалов, так и бо́льшими пространственными трудностями образования силиконий-иона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Трифенилвинилэтинилсилан $(C_6H_5)_3Si - C \equiv C \cdot CH = CH_2$. К $CH_2 = CH - C \equiv C \cdot MgBr$, полученному из 12 г Mg, 54,5 г C_2H_5Br и 50 г $HC \equiv C \cdot CH = CH_2$, было прилито 40 г $(C_6H_5)_3SiF$. Последний был получен из C_6H_5MgBr и SiF_4 и имел следующие свойства: т. кип. 207—210° при 12 мм, т. пл. 60°. Медокс и Котелков [6] указывают для этого соединения т. пл. 64° и т. кип. 200—210° (19 мм). При сливании $(C_6H_5)_3SiF$ с $CH_2 = CH - C \equiv CMgBr$ никаких изменений в реакционной колбе замечено не было. Содержимое колбы было нагрето, при перемешивании, в течение 2 час. в серном эфире, а затем после его замены бутиловым эфиром при 80° в течение 8 час. Было выделено 38 г вещества с т. пл. 93° (выход 84,5%).

Найдено %: H 5,94; C 85,09: Si 9,27

$C_{22}H_{18}Si$. Вычислено %: H 5,81; C 85,01: Si 9,03

2. Три-(*p*-хлорфенил)хлорсилан $(ClC_6H_4)_3SiCl$. К 40 г металлического магния, находившегося в 700 мл. эфира в течение 6 час., при работающей мешалке было прилито 280 г парахлорбромбензола, растворенного в эфире. При реакции выделялось большое количество тепла — эфир кипел. Затем полученный гриньяров реагент был прилит к 70 г $SiCl_4$. Эта реакция также проходила с выделением тепла. Реакционная смесь нагревалась 5 час. при кипении эфира и затем 8 час. после отгонки эфира на водяной бане. Фракционировкой остатка было выделено 25 г густого масла с т. кип. 242—243° (3 мм), которое при стоянии застывало в виде стекла; выход 12,5%.

Найдено %: Si 6,88
$C_{18}H_{12}SiCl_4$. Вычислено %: Si 7,05%

3. Три-(парахлорфенил)винилэтинилсилан $(ClC_6H_4)_3Si-C\equiv C\cdot CH=CH_2$ Из 10 г $(ClC_6H_4)_3SiCl$ и избыточного количества гриньярова реагента $(CH_2=CH-C\equiv C-MgBr)$ было получено 3,5 г кристаллического вещества с т. пл. 107—108°; выход — 30%.

Найдено %: Si 6,70
$C_{22}H_{15}SiCl_3$. Вычислено %: Si 6,75

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров и С. И. Садыхзаде, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 4, 722.
2. W. Carothers, S. Berchet, J. Am. Chem. Soc. 55, 1094 (1933).
3. L. Hammet, Physical Organic Chemistry, 1940, стр. 188. McGrow Book comp. N. Y.
4. H. Gilman, G. Dunn. Chem. Rev. 52, 77 (1953)
5. А. Д. Петров, Т. И. Чернышева, ЖОХ 24 (1954).
6. Г. Е. Медокс и Н. З. Котелков, ЖОХ 7, 2007 (1937).

В. Ф. МИРОНОВ и Н. А. ПОГОНКИНА

СИНТЕЗ КРЕМНЕУГЛЕВОДОРОДОВ С γ- и ε-ПОЛОЖЕНИЕМ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ ОТНОСИТЕЛЬНО АТОМА КРЕМНИЯ

Можно считать твердо установленным, что галогенводороды присоединяются к разнообразным кремнеорганическим соединениям, содержащим винильный радикал, вопреки правилу Марковникова [1], а к аллильным производным только по правилу [2] (даже в присутствии перекиси [3]).

В настоящем исследовании мы приводим доказательства порядка присоединения HBr к δ-алкенилсилану в результате осуществления следующих реакций:

$$(C_2H_5)_3SiCH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2CH=CH_2 \xrightarrow{HBr} (C_2H_5)_3SiCH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HBr \xrightarrow{KOH}$$

$$\longrightarrow (C_2H_5)_3SiCH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH=CHCH_3 \qquad (1)$$

Отличие исходного δ-алкенилсилана от образовавшегося γ-алкенилсилана установлено на основании сравнения спектров комбинационного рассеяния света. Петровым и Никишиным [4] был предложен другой путь получения γ-алкенилсиланов. Ими был синтезирован γ-бутенилтриметилсилан (схема 2) и показано, что HBr к нему присоединяется согласно правилу Марковникова

$$(CH_3)_3SiCH_2MgCl + BrCH_2CH=CH_2 \rightarrow (CH_3)_3SiCH_2CH_2CH=CH_2 \qquad (2)$$

По схеме (2) мы получили еще 4 новых представителя γ-алкенилсиланов, причем в их числе первый γ-алкенилсилан с двойной связью при третичном атоме углерода:

$$(CH_3)_3SiCH_2MgCl + ClCH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2 \rightarrow (CH_3)_3SiCH_2CH_2\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2$$

Исходные разнообразные α-хлоралкилтриалкилсиланы (α-хлориды) синтезировались нами обработкой гриньяровыми реагентами ставших доступными α-хлоралкилсилан-хлоридов [5, 11].

При получении из α-хлоридов гриньяровых реагентов последние образуются с высокими выходами. Однако из $(C_2H_5)_3SiCHClCH_3$, наряду с RMgX, обнаружено значительное количество продуктов димеризации:

$$2\,(C_2H_5)_3Si\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCl \xrightarrow{Mg} (C_2H_5)_3Si\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H\ \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H\,(C_2H_5)_3$$

Поэтому при получении из этого α-хлорида RMgX необходимо медленное приливание α-хлорида (100—150 капель в 1 мин.) к 1,5—2-кратному избытку магния. Указанная склонность вторичного α-хлорида к конденсации при получении RMgX лежит в одном ряду с аналогичными свойствами ранее отмеченных Петровым и Мироновым [2] вторичных β- и δ-галогенидов. Молекулярные рефракции, вычисленные на основании величин, предложенных Вариком [6], для полученных нами соединений показывают экзальтацию тем большую, чем больше этильных групп у атома кремния. Для нахождения уточненной величины рефракции связи Si—C, когда C принадлежит этильному радикалу, мы использовали надежные константы серии триэтилалкилсиланов [7]. Обнаружилось, что молекулярная рефракция для этой серии соединений расходится с расчетной в среднем на 0,64%. Если же принять величину рефракции Si — C для этильного радикала равной 2,38 мл/мол. вместо стандартной величины 2,50 [6], то указанное расхождение снизится до 0,1%. Для удобства подсчета, а также для того чтобы не предвосхищать, к какой именно связи этильного радикала относится экзальтация (т. е. какая связь испытывает поляризацию), следует использовать величину рефракции группы $Si — C_2H_5$, равную 12,08 мл/мол. Результаты использования этой величины при расчетах молекулярной рефракции приведены в таблице, где приведены также константы для $(C_2H_5)_3SiCH = CH_2$, заново определенные нами.

В настоящей работе получен первый представитель ε-алкенилсиланов:

$$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2MgBr + BrC_3H_5 \rightarrow (CH_3)_3\,SiCH_2CH_2CH_2CH_2CH = CH_2$$

Необходимой для этой цели γ-галогенид получен из $(CH_3)\,SiCH_2CH_2CH_2OH$ [8] или хлорированием пропилтрихлорсилана. Хлорирование $C_3H_7SiCl_3$ в литературе описано лишь при помощи SO_2Cl_2 [9]. Мы хлорировали $C_3H_7SiCl_3$ в приборе, обеспечивающем хлорирование фактически в жидкой фазе, но с выводом хлорированного продукта из зоны хлорирования в целях уменьшения количества полихлоридов [5]. В этих условиях из $C_3H_7SiCl_3$ практически вовсе не образуется α-хлорпропилтрихлорсилан, а β- и γ-изомеры образуются в соотношении 1 : 0,6. При хлорировании $C_3H_7SiCl_3$ хлористым сульфурилом [9] α-, β- и γ-изомеры образуются в соотношении 1 : 3,5 : 3,1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пропилтрихлорсилан $C_3H_7SiCl_3$ (I). К 500 г $SiCl_4$ (0,94 мол.) в 0,5 л эфира, помещенных в 2 л колбу, при охлаждении влит C_3H_7MgBr, приготовленный из 61 г Mg (2,51 мол.) в 1 л эфира. Содержимое колбы оставлено на ночь; утром отфильтровано от осадка магниевых солей и разогнано. Получено 275 г вещества (I) с т. кип. 123—124°. Выход 61,5%. Литературные данные: т. кип. 122—124°; выход 41% [9].

β-Хлорпропилтрихлорсилан $CH_3CHClCH_2SiCl_3$ (II) и γ-хлорпропилтрихлорсилан $ClCH_2CH_2CH_2SiCl_3$ (III). В колбу прибора [5] загружено 274 г вещества (I). Хлорирование проводится до температуры в колбе 152°, на что требуется 7 час. Скорость пропускания хлора 200 пузырьков в минуту. Разгонкой на колонке в 30 теоретических тарелок получено 90 г вещества (I) с т. кип. 123°, 114 г (II), т. кип. 162° и 63,3 г (III), т. кип. 181,5°. Выход (II) и (III) 81% на вошедший в реакцию (I).

Бис(триметилсилил)метан [10] $(CH_3)_3SiCH_2Si(CH_3)_3$ (IV). К CH_3MgJ, полученному в 1 л эфира из 94 г Mg и 600 г CH_3J по каплям и охлаждении вливается 142 г бис(трихлорсилил)метана. Эфир отгоняется, а остаток нагревается на кипящей водяной бане 4 часа. После возвращения в колбу эфира содержимое ее разлагается водой и HCl. Получено 69,5 г вещества (IV), т. кип. 134—134,3°; выход 86,3%.

Хлорметилтриметилсилан $ClCH_2Si(CH_3)_3$ (V). К CH_3MgJ, приготовленному в 1 л эфира из 55 г Mg и 350 г CH_3J, влито при охлаждении 163,5 г хлорметилметилдихлорсилана [5]. После 5 час. кипячения содержимое колбы разложено водой. Получено 93 г (V) с т. кип. 98,5° (765 мм) и выходом 76% и 11 г иодметилтриметилсилана [5] с выходом 9%. В аналогичных условиях получались нижеприведенные α-хлориды, а также хлорметилдиметилэтилсилан (VI) и хлорметилдиэтилметилсилан (VII).

Хлорметилпропилдиметилсилан $ClCH_2SiC_2H_7(CH_3)_2$ (VIII). К C_3H_7MgCl приготовленному из 6,5 г Mg в 250 мл эфира прилито 38,4 г хлорметилдиметилхлорсилана [5]. Эфир отогнан и нагревание при ~100° длилось 8 час. Получено 22,3 г (VIII) с т. кип. 150—151,8°; выход 55,7%.

Найдено %:	C 47,81; 48,00;	H 9,98; 10,09;	Cl 23,21; 23,75;	Si 18,48; 18,33
$C_6H_{15}SiCl$. Вычислено %:	C 47,82;	H 10,03;	Cl 23,53;	Si 18,62

Хлорметилдипропилметилсилан $ClCH_2Si(C_3H_7)_2CH_3$ **(IX)**. К C_3H_7MgBr, полученному в 0,5 л эфира из 24 г Mg, влито 70 г хлорметилметилдихлорсилана [5]. Кипячение 6 час. Получено 54 г (IX) с т. кип. 190—192°; выход 70%.

Найдено %: C 53,73; 53,46; H 10,50; 10,51; Cl 19,40; 19,74; Si 15,34, 15,31
$C_8H_{19}SiCl$. Вычислено %: C 53,75; H 10,71; Cl 19,83; Si 15,69

Бис(триметилсилил)хлорметан $(CH_3)_3SiCHClSi(CH_3)_3$ **(X)**. К CH_3MgJ, полученному из 24,3 г Mg в 400 мл эфира, добавлено по каплям 42,5 г бис(трихлорсилил)хлорметана [11]. Эфир отогнан, а остаток нагревался при ~100° 3 часа. После возвращения отогнанного эфира и обычной обработки получено 13 г (X) с т. кип. 177—178,5°; выход 50%. Получить вещество (X) хлорированием (IV) SO_2Cl_2 не удалось, хотя хлорирование проходит энергично.

Найдено %: Si 28,76; 28,46
$C_7H_{19}Si_2Cl$. Вычислено %: Si 28,81

2-Метил γ-пентенилтриэтилсилан $(C_2H_5)SiCH_2CH(CH_3)CH = CHCH_3$ **(XI)**. 45 г 4-бром-2-метилпентенилтриэтилсилана [2] совместно с 90 г 30%-ным KOH в этаноле помещены в автоклав. Нагревание при 170—180° во вращающемся автоклаве продолжалось 10 час. Содержимое вылито в воду. Разгонкой органического слоя получено 22 г (XI) с т. кип. 214,5° (745 мм). Выход 73,9% на вошедший δ-бромид. Спектры, снятые Ю. П. Егоровым, указывают на отсутствие δ-алкенилсилана, и отмечают наличие цис- и транс-изомеров (XII).

γ-Бутенилдиметилэтилсилан $CH_2 = CHCH_2CH_2SiC_2H_5(CH_3)_2$ **(XIII)**. К гриньяровому реагенту, полученному в 250 мл эфира из 10,7 г Mg и 56,5 г (VI), при охлаждении добавлено 60 г бромистого аллила, которого взят избыток, чтобы не удалять оставшийся магний. Содержимое оставлено на ночь и утром эфир отогнан. Отгонка эфира непосредственно после вливания C_3H_5Br иногда приводит к выбросу содержимого колбы, чего не случается, когда большая часть C_3H_5Br прореагирует за ночь. Нагревание твердого остатка на кипящей водяной бане продолжается 5 час. После обычной обработки при перегонке на колонке с натрием получено 45,4 г (XII) с т. кип. 140—141°; выход 77,5%.

Найдено %: C 68,05; 68,05; H 12,96; 12,88; Si 19,52; 19,68
$C_8H_{18}Si$. Вычислено %: C 67,53; H 12,75; Si 19,72

Аналогично получались остальные γ-бутенилсиланы.

γ-Бутенилдиэтилметилсилан $CH_2{=}CHCH_2CH_2Si(C_2H_5)_2CH_3$ **(XIII)**. К RMgX, полученному в 0,5 л эфира из 12 г Mg и 75 г (VII), добавлено 70 г C_3H_5Br. Содержимое колбы оставлено на ночь и затем кипятилось без отгонки эфира 3 часа. Получено 49 г (XIII) с т. кип. 165—167°; выход 68%.

Найдено %: C 69,83; 69,54; H 13,23; 13,08; Si 17,68; 17,47
$C_9H_{20}Si$. Вычислено %: C 69,15 H 12,89; Si 17,95

γ-Бутенилтриэтилсилан $CH_2 = CHCH_2CH_2Si(C_2H_5)_3$ **(XIV)**. К RMgX, полученному в 250 мл эфира из 6,7 г Mg и 45 г хлорметилтриэтилсилана [5], прилито 50 г C_3H_5Br. Утром эфир отогнан и остаток нагревался при ~100° в течение 5 час. Получено 33 г (XIV) с т. кип. 188—190°; выход 71%.

Найдено %: C 70,17; 70,29; H 12,85; 12,95; Si 15,98; 15,92
$C_{10}H_{22}Si$. Вычислено %: C 70,51; H 13,02; Si 16,47

1-Метил-γ-бутенилтриэтилсилан $(C_2H_5)_3SiCH(CH_3)CH_2CH{=}CH_2$ **(XV)**. К 11 г Mg в 300 мл эфира медленно приливается 523 г α-хлорэтилтриэтилсилана [5]. К гриньяровому реагенту влито 35,4 г C_3H_5Br. Эфир отогнан и нагревание остатка продолжалось 5 час. при ~100°. Получено 15 г (XV) с т. кип. 206—208°; выход 28%.

Найдено %: C 70,85; 71,04; H 12,94; 12,95; Si 14,52; 14,80
$C_{11}H_{24}Si$. Вычислено %: C 71,66; H 13,12 Si 15,22

В тяжелом остатке 8 мл вещества, не растворимого в концентрированной H_2SO_4 (см. (XVII)).

Таблица

№ по пор.	Формула соединения	Шифр	Выход в %	Т. кип. в °C (p в мм рт ст)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено [6]	MR Δ	MR вычислено нами	MR Δ
1	$CH_3CH_2CH_2SiCl_3$	(I)	61,5	123,0 (747)	1,4309	1,1993	38,31	38,43	0,12	—	—
2*	$(CH_3)_2C_2H_5SiCH_2Cl$	(VI)	86	127,8 (757)	1,4295	0,8924	39,52	39,75	0,23	39,63	0,11
3*	$CH_3(C_2H_5)_2SiCH_2Cl$	(VII)	83,7	155,2 (763)	1,4402	0,9029	44,00	44,38	,38	44,14	0,14
4	$(C_2H_5)_3SiCH_2Cl$	—	71	179,2 (743)	1,4480	0,9101	48,45	49,01	0,56	48,65	0,20
5*	$(C_3H_7(CH_3)_2SiCH_2Cl$	(VIII)	55,7	151,7 (753)	1,4335	0,8891	44,18	44,38	0,20	—	—
6*	$(C_3H_7)_2CH_3SiCH_2Cl$	(IX)	70	192,0 (750)	1,4450	0,8902	53,44	53,64	0,20	—	—
7*	$(CH_3)_3SiCHSi(CH_3)_3$ (Cl у атома C)	(X)	50	178,5 (747)	1,4489	0,8900	58,70	58,64	0,06	—	—
8*	$(C_2H_5)_3SiCH_2CHCH{=}CHCH_3$ (CH_3 у атома C)	(XI)	73,9	214,5 (745)	1,4502	0,8016	66,54	66,85	0,31	66,49	0,05
9*	$C_2H_5(CH_3)_2SiCH_2CH_2CH{=}CH_2$	(XII)	77,5	140—141 (756)	1,4257	0,7550	48,22	48,33	0,11	48,21	0,01
10*	$(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2CH_2CH{=}CH_2$	(XIII)	68	166,3 (736)	1,4364	0,7743	52,82	52,96	0,14	52,72	0,10
11*	$(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2CH{=}CH_2$	(XIV)	71	189,5 (755)	1,4437	0,7918	57,22	57,59	0,37	57,23	0,01
12*	$(C_2H_5)_3SiCHCH_2CH{=}CH_2$ (CH_3 у атома C)	(XV)	28	207,5 (755)	1,4522	0,8108	61,36	61,85	0,49	61,49	0,13
13*	$(CH_3)_3SiCH_2CH_2C{=}CH_2$ (CH_3 у атома C)	(XVI)	51,5	134,6 (750)	1,4235	0,7541	48,10	48,33	0,23	—	—
14*	$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2CH_2CH{=}CH_2$	(XVIII)	41,5	158—159 (750)	1,4246	0,7566	52,78	52,96	0,18	—	—
15*	$(C_2H_5)_3SiCH{-}CHSi(C_2H_5)_3$ (CH_3 у каждого атома C)	(XVII)	15	294—297 (750)	1,4752	0,8573	94,15	95,47	1,32	94,75	0,60
11	$(C_2H_5)_3SiCH{=}CH_2$	—	—	146,5 (745)	1,4345	0,7728	47,99	48,33	0,34	47,97	0,02

* Соединения получены впервые.

3-Метил-γ-бутенилтриметилсилан $CH_2 = C(CH_3) — CH_2CH_2Si(CH_3)_3$ (XVI). К RMgX из 7 г Mg и 36 г (V) в 250 мл эфира прилито 40 г хлористого металлила. После отгонки эфира остаток нагревался при ~100° ~6 час. Получено 21,5 г (XVI) с т. кип. 134—134,6°; выход 51,5%.

Найдено %: Si 19,47; 19,42
$C_8H_{18}Si$. Вычислено %: Si 19,72

1,2-бис(триэтилсилил)1,2-диметилэтан $(C_2H_5)_3SiCH(CH_3)—CH(CH_3)Si(C_2H_5)_3$ (XVII). К 8 г Mg в течение 40 мин. добавлено 59 г α-хлорэтилтриэтилсилана. Реакция с Mg начата 1 мл C_2H_5Br. Во время получения RMgX выпадает белый осадок. Эфир отогнан, а остаток при ~100° нагревался 2 часа. После разложения H_2O эфир отогнан и остаток обработан H_2SO_4. Сернокислотный слой вылит в воду, при этом выделено 15 г гексаэтилдисилоксана. Нерастворимая (29 г) в H_2SO_4 часть состоит из 19,2 г тетраэтилсилана; выход 40% и 7,1 г (XVII) с т. кип. 293—298°; выход 15%.

Найдено %: C 67,44; 67,61; H 13,24; 13,37; Si 19,23; 19,59
$C_{16}H_{38}Si_2$. Вычислено %: C 67,05; H 13,36; Si 19,58

ε-Гексенилтриметилсилан $CH_2 = CHCH_2CH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_3$ (XVIII). К гриньяровому реагенту, полученному из 2,5 г Mg и 19,6 γ-бромпропилтриметилсилана [8], влито 26 г C_3H_5Br. Эфир отогнан, а остаток нагревался при ~100° в течение 17 час. Получено 6,5 г (XVIII) с т. кип. 157—160°, выход 41,5%.

Найдено %: C 68,13; 68,36; H 12,91; 12,95; Si 18,30; 17,67
$C_9H_{20}Si$. Вычислено %: C 69,15; H 12,90; Si 17,95

ВЫВОДЫ

1. Установлен порядок присоединения HBr к δ-алкенилсилану, и одновременно найден новый способ получения γ-алкенилсиланов путем дегидробромирования δ-бромалкилтриалкилсиланов щелочью.
2. Указанным путем, а также взаимодействием гриньяровых реагентов из α-хлоралкилтриалкилсиланов с бромистым аллилом и хлористым металлилом получено шесть новых γ-алкенилсиланов.
3. Синтезирован первый представитель алкенилсиланов с ε-положением двойной связи относительно атома кремния.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. F. C. Whitmore, Chem. a. Eng. News 26, № 10, 668 (1948); А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, ДАН 80, № 5, 761 (1951); E. Larsson, Trans. Chalmer. Univ. Technol. № 115, 23 (1951); C. A. 47, 10470 (1953); G. H. Wagner, D. L. Bailey, A. N. Pines, M. L. Dunham, D. B. McIntire, Ind. a. Eng. Chem. 45, № 2, 367 (1953). L. H. Sommer, D. L. Bailey, G. M. Goldberg, C. E., Buck, J. Am. Chem. Soc. 76, 1613 (1954).
2. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, ОХН 1952, № 4, 635.
3. L. H. Sommer, L. J. Tyler, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 70, 2872 (1948).
4. А. Д. Петров, Г. И. Никишин, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 6, 1128.
5. В. А. Пономаренко, В. Ф. Миронов, ДАН 94, 485 (1954).
6. E. L. Warrick, J. Am. Chem. Soc. 68, 2455 (1946).
7. F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 68, 475 (1946).
8. L. H. Sommer, R. E. Van Strien, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 71, 3056 (1949).
9. L. H. Sommer, E. Dorfman, G. M. Goldberg, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 68, 488 (1946).
10. А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, А. А. Щербакова, ДАН 86, 559 (1952).
11. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев, ДАН 97, № 4, 687 (1954).

А. Н. НЕСМЕЯНОВ и В. А. САЗОНОВА

О СИНТЕЗЕ ТЕТРАФЕНИЛБОРНАТРИЯ

Известно, что тетрафенилборнатрий (1) представляет интерес для аналитической химии, как реактив на калий-ион. В настоящем кратком сообщении мы приводим более доступный метод получения тетрафенилборнатрия. В предыдущей статье [2] нами описана реакция бромистого фенилмагния с борофторидом калия, протекающая с образованием тетрафенилборкалия. Аналогично реагирует с магнийорганическим соединением борофторид натрия

$$NaBF_4 + 4C_6H_5MgBr \rightarrow NaB(C_6H_5)_4 + 4MgBrF.$$

Эта реакция протекает с 62—68%-ным выходом тетрафенилборнатрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

К эфирному раствору бромистого фенилмагния, полученному из 7 г магния, 46 г бромбензола и 150 мл абсолютного эфира, добавлено 6 г $NaBF_4$. Реакционная смесь перемешивалась в течение 1,5—2 час. Затем вылита в воду (лучше в насыщенный раствор NaCl), эфирный слой отделен, водная часть дважды обработана эфиром. Эфирные вытяжки соединены. Эфир удален в вакууме. Закристаллизовавшийся остаток высушен, промыт хлороформом от дифенила. Получено 12,5 г кристаллического вещества с 96%-ным содержанием $NaB(C_6H_5)_4$.

Для очистки вещество растворено при 0° в эфире (лишенным спирта и высушенным $CaCl_2$), к которому добавлено 1—2 капли воды [в абсолютном эфире $NaB(C_6H_5)_4$ плохо растворим].

Профильтрованный эфирный раствор нагрет до кипения, при этом выпал кристаллический осадок тетрафенилборнатрия, который отфильтрован и высушен в вакууме.

Найдено %: Na 6,70; 6,53
$C_{24}H_{20}BNa$. Вычислено %: Na 6,72

К 0,0745 г KCl, растворенному в воде и нагретому до 50,° добавлен профильтрованный водный раствор 0,6 г препарата; выпавший $KB(C_6H_5)_4$ отфильтрован (тигель №3 или 4), промыт водой и высушен. Получено 0,3576 г $KB(C_6H_5)_4$; вычислено 0,3578 г.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
3. XI 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Wittig, P. Raff, Ann. 573, 195 (1951); А. Ф. Иевиньш, Э. Ю. Гудриниеце, Ж. анал. хим. 9, 270 (1954).
2. А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, Г. С. Либерман, Л. И. Емельянова, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 1, 48.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 1

ХРОНИКА

В ОТДЕЛЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ НАУК АКАДЕМИИ НАУК СССР

Общее собрание Отделения химических наук АН СССР, состоявшееся 21—22 октября 1954 г. под председательством академика-секретаря Отделения акад. М. М. Дубинина, было посвящено докладам акад. А. Е. Арбузова — о проблеме синтеза инсектисидов, академика С. И. Вольфковича—о новом технологическом процессе получения удобрений и главного редактора реферативного журнала «Химия» В. В. Серпинского в связи с первой годовщиной издания журнала.

Акад. А. Е. Арбузов доложил о работах, проводимых им и его учениками в Казанском филиале Академии наук СССР в области синтеза новых фосфорорганических соединений, представляющих практическое значение в качестве инсектисидов.

Вопросы строения органических производных фосфористой кислоты занимают А. Е. Арбузова с 1903 г. Одной из важных открытых А. Е. Арбузовым закономерностей является реакция изомеризации полных эфиров этой кислоты в эфиры алкилфосфиновых кислот. Реакция, получившая наименование «арбузовской перегруппировки», была изучена многочисленными отечественными и иностранными учеными, и в настоящее время исследовано более 300 случаев такой перегруппировки. В результате работ в области соединений, имеющих отношение к фосфористой кислоте, проводимых А. Е. Арбузовым и Б. А. Арбузовым начиная с 1928 г., был найден новый весьма простой метод получения свободных радикалов триарилметильного ряда. При исследовании механизма вновь открытой реакции были впервые получены эфиры субфосфорной и пирофосфористой кислоты. Присоединением к полученным соединениям одного и двух атомов серы были получены новые классы фосфорорганических соединений, являющихся, как это было показано позднее, сильнейшими инсектисидами. Из многих сотен этих соединений, синтезированных за последние годы, значительный интерес представляют тетраэтилпирофосфат («тэпф»), тетраэтилдитиопирофосфат («дитио»), тетраэтилмонотиопирофосфат («пирофос»), а также октаметилтетрамидопирофосфат («октаметил»). В процессе изучения этих соединений методы их синтеза были упрощены. Особое внимание последнее время вызывает «октаметил» — инсектисид внутрирастительного, или так называемого системного действия.

Акад. С. И. Вольфкович доложил о новом методе производства фосфорных удобрений и кормовых средств для животноводства путем обработки природных фосфатов (апатита и фосфоритов) водяным паром при высокой температуре в присутствии небольших количеств минеральных добавок. При этом процессе, названном гидротермическим, апатит разрушается с выделением газообразного фтора, причем образуется легко усвояемая растениями форма фосфата.

Наиболее распространенные до сих пор методы производства основаны на переработке природных фосфатов кислотами; в небольшом размере применяются электротермические и щелочнотермические методы. Метод, изученный докладчиком совместно с группой сотрудников Института по удобрениям и инсектофунгисидам и кафедрой химической технологии МГУ, не требует ни кислот, ни щелочей, ни значительных количеств электроэнергии, потребляя обычное топливо (мазут, природный газ или уголь).

Лабораторные и полузаводские опыты показали возможность получать этим методом сухой, рассыпчатый продукт, содержащий от 32 до 36% лимоннорастворимой пятиокиси фосфора и не более 0,1% фтора (примеси, в больших количествах вредной для многих животных). Новое удобрение почти в 2 раза богаче фосфором, чем суперфосфат и томас-шлак и представляет наибольший интерес для почв северной полосы Советского Союза.

Работа проводилась С. И. Вольфковичем совместно с Н. Н. Постниковым, В. В. Илларионовым, Р. Е. Ремен, А. А. Ионасс, Н. Д. Талановым и др.

Главный редактор реферативного журнала «Химия» В. В. Серпинский в своем отчетном докладе отметил важную роль в деле организации и выпуска журнала первого его редактора, недавно скончавшегося проф. Б. Н. Рутовского, и охактеризовал современное состояние издания журнала и перспективы его дальнейшего улучшения.

Докладчик отметил исключительное значение, которое имеет для химиков издание реферативного журнала, ввиду грандиозных масштабов выходящей во всем мире

периодической литературы по химии и сопредельным наукам. Общее количество журналов, из которых черпаются материалы для рефератов в новом реферативном журнале, приблизительно 5,5 тысяч. Реферативная служба по химии, говорит докладчик, имеет длительную историю. Докладчик называет «Chemisches Zentralblatt», отметивший в 1954 г. свой 125-летний юбилей, «Chemical Abstracts», издающийся с 1907 г., и ряд других реферативных журналов на английском, французском, чешском, японском, испанском (издающемся в Мексико), румынском, венгерском и других языках Кроме того, как известно, издаются многочисленные реферативные журналы по отдельным отраслям химической технологии (каучуку, пластмассам, коже, сахару, кислотам и т. д.)

Организация в системе Академии наук СССР Института научной информации, одной из задач которого являлось издание журналов, дало в руки исследователей реферативный журнал на русском языке, что значительно облегчило советским ученым, инженерам и преподавателям следить за развитием многих отраслей мировой науки, так как советский реферативный журнал издается в многочисленных сериях — по химии, физике, математике, астрономии, геодезии, механике, географии, геологии, биологии; готовится отдельная серия по биохимии. В этом, отмечает докладчик, принципиальное отличие Советского журнала от других реферативных журналов. Это крупное начинание было связано с преодолением значительных трудностей. Ежедневно в редакции регистрируются, просматриваются и размечаются тысячи различных журналов и одновременно пишутся, редактируются, печатаются и корректируются сотни рефератов. Попутно, отмечает докладчик, возникает ряд дополнительных затруднений, в частности, в области перевода на русский язык некоторых научных и технических терминов.

Важной и пока еще неосуществленной задачей является вхождение журнала в то, что докладчик назвал, стационарным состоянием, когда журнал будет в состоянии напечатать столько материала, сколько он получает. После того как это будет осуществлено (в известной мере за счет увеличения объема), журнал приступит к планомерному сокращению времени между выходом в свет исходной оригинальной статьи и выходом в свет реферата на эту статью. В дальнейшем предполагается несколько сузить рамки печатаемого в журнале «Химия» материала. Так, например, вопросы атомного ядра, физических свойств твердого тела и некоторые другие темы могут найти отражение только в журнале «Физика». Некоторые минералогические вопросы могут найти отражение в журнале «Геология — география». Однако это начинание, обращает внимание докладчик, не может исключить дублирования отдельных материалов. В известных пределах это необходимо, так как читатель-химик вправе требовать, чтобы в одном реферативном журнале нашли отражение все те вопросы, которые его интересуют. Одним из вопросов, умелое разрешение которого облегчает пользование журналом, является правильная рубрикация. Редакция предполагает несколько улучшить ее, но коренных изменений здесь не предвидится. Так, например, раздел природных веществ будет озаглавлен «природные вещества и стероиды».

Возникает вопрос относительно необходимости оценочных моментов в реферате. Должны ли быть отступления от принципа исключать какую-либо критическую оценку реферируемых работ? Докладчик отмечает, что 100%-ное объективное реферирование невозможно, однако количество сделанных редакцией примечаний весьма незначительно (на 51 тыс. рефератов их было сделано 24).

При обсуждении доклада В. В. Серпинского были отмечены важность создания в системе Академии Наук СССР Института научной информации и издаваемых им реферативных журналов и названы важнейшие их недостатки.

Член-корр. Б. В. Некрасов с целью более полного охвата материала рекомендует сокращать объем рефератов и увеличить плотность печати.

Проф. Г. Б. Бокий к числу недостатков относит несогласованность терминов и буквенных обозначений в реферативных журналах различных серий, например «Физика» и «Химия». Проф. Г. Б. Бокий рекомендует Институту научной информации принять активное участие в разработке химической номенклатуры.

Член.-корр А. Ф. Капустинский подчеркивает необходимость объективного изложения материала статей, без каких-либо критических замечаний или оговорок. Считает необходимым шире представить в журнале «Химия» раздел геохимии.

Акад. А. Н. Фрумкин считает одной из важных задач журнала, как можно быстрее войти в стационарное соотношение с мировой химической литературой, полнее печатать сведения о патентах.

Член-корр. А. П. Терентьев обратил внимание на необходимость тщательного составления предметного и формульного указателей и упорядочения номенклатуры химических соединений.

Член-корр. Я. И. Герасимов рекомендует выпускать журнал «Химия» в виде отдельных серий, чтобы сделать его доступной по цене и менее громоздким при накоплении годовых комплектов.

Канд. хим. наук Г. В. Быков считает желательным аннотирование книг, не ограничиваясь только библиографическим описанием, и помещение рефератов статей по истории химии.

Д-р хим. наук В. И. Кузнецов и др. рекомендуют реферировать диссертации, которые, как правило, весьма мало доступны читателю.

По вопросу о необходимости уделить самое серьезное внимание реферированию патентов выступили член-корр. М. И. Кабачник, член-корр. А. В. Новоселова, д-р хим. наук А. Й. Королев, д-р хим. наук Н. Н. Ворожцов и др.

Одновремено отмечалось слабое отражение на страницах журнала вопросов химической технолоиии.

Председательствующий акад. М. М. Дубинин, подводя итоги обсуждения доклада, особенно подчеркнул важность самого широкого участия химической общественности в работе журнала, без чего не может быть достигнуто его улучшение. Особенно это относится к рефированию научных статей и патентной литературы по такому важному разделу, как химическая технология. Редакции следует привлечь к своей работе актив ВХО им. Менделеева и Министерства химической промышленности и созвать по этому вопросу специальное совещание. Ряд конкретных предложений был внесен акад. М. М. Дубининым по вопросу о повышении ответственности институтов ОХН АН СССР за высокое качество материала в журнале.

Главный редактор журнала В. В. Серпинский согласился с большинством из сделанных замечаний, отметив, что одним из серьезных недостатков журнала являются недостаточное развитие отдела технологии. Меры к ликвидации этого недостатка будут приняты в ближайшее время. Редакция отмечает желательность увидеть на страницах периодической печати рецензии на реферативный журнал «Химия».

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

Т-01548 Подписано к печати 7. II. 1955 г. Тираж 4125 экз. Зак 866
Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. л. 6 Печ. л. 16,44+1 вкл. Уч.-изд. л. 17,8

2-я тип. Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

14

Цена 16 руб.